

THESE

présentée

A L'U.E.R. DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE NANTES

par

Alain VERBAERE

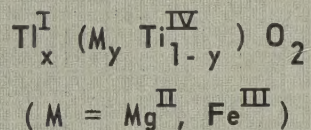
pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SYSTEMES



PROBLEMES D'ORDRE DANS DES PHASES



Soutenue le 18 Juin 1974 devant la commission d'examen

M. M. TOURNOUX
M. R. COLLONGUES

} Présidents

M. M. MAURIN
M. J. ROUXEL

} Examinateurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555012_0011

THESE

présentée

A L'U.E.R. DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE NANTES

par

Alain VERBAERE

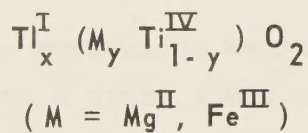
pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SYSTEMES



PROBLEMES D'ORDRE DANS DES PHASES



—

Soutenue le 18 Juin 1974 devant la commission d'examen

M. M. TOURNOUX
M. R. COLLONGUES

}

Présidents

M. M. MAURIN
M. J. ROUXEL

}

Examineurs

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Minérale B de l'U.E.R. de Chimie de NANTES, sous la direction de Monsieur le Professeur TOURNOUX.

Nous tenons à remercier Monsieur TOURNOUX pour l'attention et l'aide précieuse qu'il a toujours bien voulu nous prodiguer.

Monsieur le Professeur COLLONGUES, de l'Université de PARIS VI et Monsieur le Professeur MAURIN, de l'Université des Sciences et Techniques du LANGUEDOC ont bien voulu nous faire l'honneur de juger notre travail ; nous les prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous remercions Monsieur le Professeur ROUXEL pour l'intérêt qu'il a porté à notre étude et pour sa participation à notre Jury de Thèse.

Que nos camarades de Laboratoire et plus particulièrement MM. MARCHAND et DION soient ici remerciés pour l'esprit d'amicale entraide qu'ils ont su entretenir au sein de notre équipe.

Nous tenons à remercier également les personnels qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce travail.

S O M M A I R E

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : TRAVAUX ANTERIEURS</u>	3
<u>CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	13
I - Analyse chimique.....	13
II - Analyse pycnométrique.....	14
III - Analyse thermique.....	15
IV - Analyse radiocristallographique.....	15
V - Obtention des facteurs de structure observés FO.....	16
VI - Déterminations structurales et affinements.....	17
VII - Technique de préparation.....	21
<u>CHAPITRE III</u>	25
- Système $Tl^I - O - Sn^{IV}$	25
- Système $Tl^I - O - Ti^{IV}$	29
- Phases $Tl_x^I (B_y, Ti_{1-y}^{IV})O_2$	35
<u>CHAPITRE IV : ETUDE DES PHASES OBTENUES</u>	41
I - Orthostannate Tl_4SnO_4	
1 - Stabilité thermique.....	42
2 - Préparation des monocristaux.....	43
3 - Etude sur monocristal.....	43
4 - Discussion structurale.....	43
II - Métatitanate Tl_2TiO_3	
1 - Stabilité thermique.....	46
2 - Préparation des monocristaux.....	47
3 - Etude sur monocristal.....	48
4 - Etude structurale.....	48

III	- Métastannate Tl_2SnO_3	
	1 - Stabilité thermique.....	57
	2 - Préparation de monocristaux.....	57
	3 - Etude sur monocristal.....	58
	4 - Etude structurale.....	59
IV	- Dtitanate $\text{Tl}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	
	1 - Stabilité thermique.....	69
	2 - Préparation de cristaux.....	70
	3 - Maille élémentaire.....	70
V	- Trititanate $\text{Tl}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \alpha$	
	1 - Stabilité thermique.....	71
	2 - Tentative d'obtention de cristaux.....	71
	3 - Allotropie.....	72
VI	- Trititanate $\text{Tl}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \beta$	
	1 - Stabilité thermique.....	73
	2 - Préparation de monocristaux.....	73
	3 - Etude sur monocristal.....	74
VII	- Trititanate $\text{Tl}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \gamma$	
	1 - Préparation.....	75
	2 - Etude sur monocristal.....	75
	3 - Discussion.....	76
VIII	- Tétratitanate $\text{Tl}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	
	1 - Stabilité thermique.....	78
	2 - Préparation de monocristaux.....	79
	3 - Etude sur monocristal.....	79
	4 - Etude structurale.....	79
IX	- $\text{Tl}_x(\text{Mg}_{x/2}, \text{Ti}_{1-x/2})\text{O}_2$ de type hollandite	
	1 - Stabilité thermique.....	90
	2 - Préparation de monocristaux.....	91
	3 - Domaine de non stoechiométrie.....	91
	4 - Etude sur monocristal.....	92
	5 - Etude structurale.....	92
X	- Phase $\text{Tl}_x(\text{Mg}_{x/2}, \text{Ti}_{1-x/2})\text{O}_2$ de type I	
	1 - Etude radiocristallographique.....	111
	2 - Surstructure.....	113
	3 - Discussion.....	114
	4 - Conclusion.....	116

<u>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</u>	117
---	-----

<u>REFERENCES</u>	121
-------------------------	-----

<u>ANNEXE</u>	127
---------------------	-----

INTRODUCTION

La chimie du thallium connaît un récent essor. Cet élément se distingue au sein du groupe III B par la stabilité du degré d'oxydation I. Le thallium I est souvent considéré comme un pseudo-alcalin ; son rayon ionique, $r_{\text{Tl}^+}^{\text{VI}} = 1,50 \text{ \AA}$, est voisin de celui du rubidium, $r_{\text{Rb}^+}^{\text{VI}} = 1,49 \text{ \AA}$ (1).

L'isomorphie se manifeste souvent entre les composés du potassium, du rubidium et du césium et ceux du thallium I ; c'est le cas par exemple pour les aluns β , les sulfates et les chlorates.

Parfois le comportement du thallium I rappelle davantage celui de l'argent (les halogénures et sulfures de ces deux métaux présentent de grandes analogies) ou celui d'autres éléments lourds des groupes B.

Dans son état fondamental, l'ion Tl^+ a la configuration $6s^2$. La différence d'énergie entre le premier état excité ($^3\text{P}_0$) et l'état fondamental n'est que de 6,1 eV (2). Dans ces conditions, ORGEL a montré qu'un gain supplémentaire en stabilité dû au champ des ligands peut parfois être obtenu s'il y a distorsion de l'environnement du thallium (3). Ce phénomène a été mis récemment en évidence dans des pyrochlores de Tl^{I} étudiées par DE PAPE et ses collaborateurs (4), dans Tl_2O de type anti CdI_2 (5) et dans plusieurs composés dont la structure a été déterminée au laboratoire : Tl_4O_3 (6), Tl_3BO_3 (7), $\text{Tl}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (8) et Tl_3PO_4 (9).

.../...

Dans toutes ces structures le thallium I a la coordinence 3 : trois atomes d'oxygène sont situés d'un même côté par rapport au thallium qui occupe l'un des sommets d'une pyramide à base triangulaire. Le doublet solitaire du thallium I est dirigé vers l'un des quatre sommets d'un tétraèdre distordu. La distorsion observée est conforme aux prévisions de la théorie de GILLESPIE et NYHOLM (10).

Nous avons entrepris l'étude, par voie sèche, des systèmes $\text{Tl}^{\text{I}}\text{-O-Ti}^{\text{IV}}$ et $\text{Tl}^{\text{I}}\text{-O-Sn}^{\text{IV}}$ pour tenter de mettre en évidence des relations structurales entre les diverses phases susceptibles d'être rencontrées dans ces systèmes et celles déjà connues des systèmes $\text{M}^{\text{I}}\text{-O-M}^{\text{IV}}$. La substitution partielle de Ti^{IV} par Mg^{II} ou Fe^{III} a permis d'obtenir des phases non stoechiométriques qui ont fait l'objet d'une étude comparative.

CHAPITRE I

TRAVAUX ANTERIEURS

Les systèmes Tl^I-O-Ti^{IV} et Tl^I-O-Sn^{IV} n'ont fait l'objet d'aucune publication antérieure. De nombreuses phases des systèmes M^I-O-Ti^{IV} et M^I-O-Sn^{IV} ont déjà été identifiées ($M^I = Na, K, Rb, Cs, Ag$). Leurs formulations correspondent à des rapports atomiques M/Ti ou M/Sn compris entre $2/7$ et 4 .

I - $M/Ti \leq 2/3$

A.D. WADSLEY et S. ANDERSSON ont étudié la structure de titanates alcalins anhydres de formulation $A_n Ti_6 O_{10+n}$ (11), n pouvant prendre les valeurs $0, 3$ ou 4 . A représente les positions pseudocubiques disponibles pour les ions M^+ , positions non nécessairement occupées.

Le squelette structural est alors construit à partir de rubans identiques en zig-zag résultant de l'assemblage de chaînons formés de 3 octaèdres distordus, mettant en commun des arêtes. Les chaînons sont liés entre eux par un sommet. Les rubans s'associent par mise en commun d'arêtes formant ainsi des couches gaufrées que l'on retrouve dans les 3 structures ($n = 0, 3$ et 4).

Dans $Na_2 Ti_3 O_7$ ($n = 4$) les couches sont isolées et toutes les positions A sont occupées par le sodium (fig. 1).

.../...

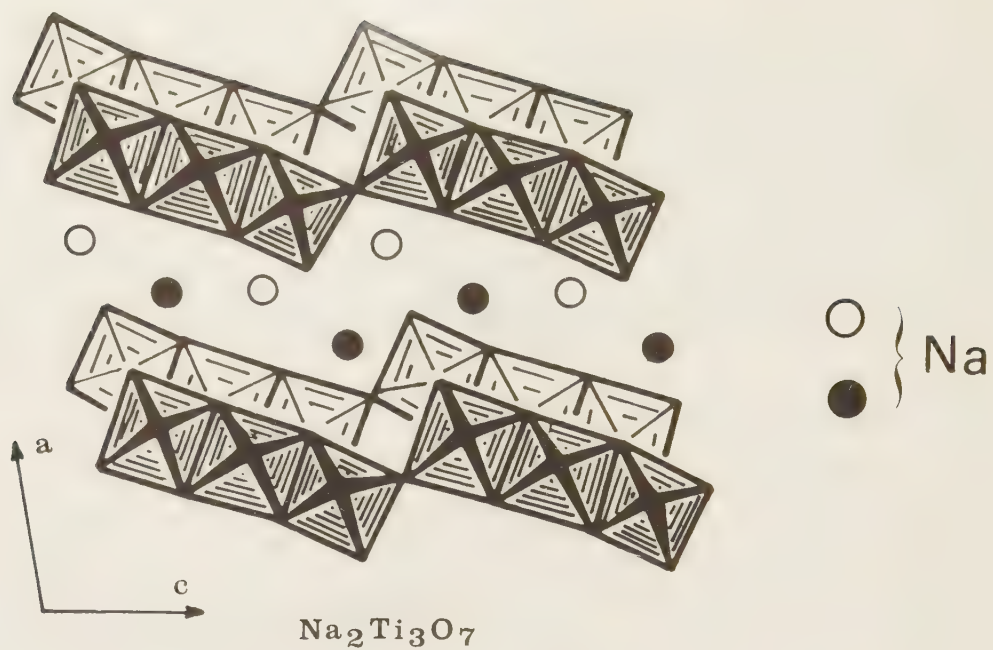


Fig. 1

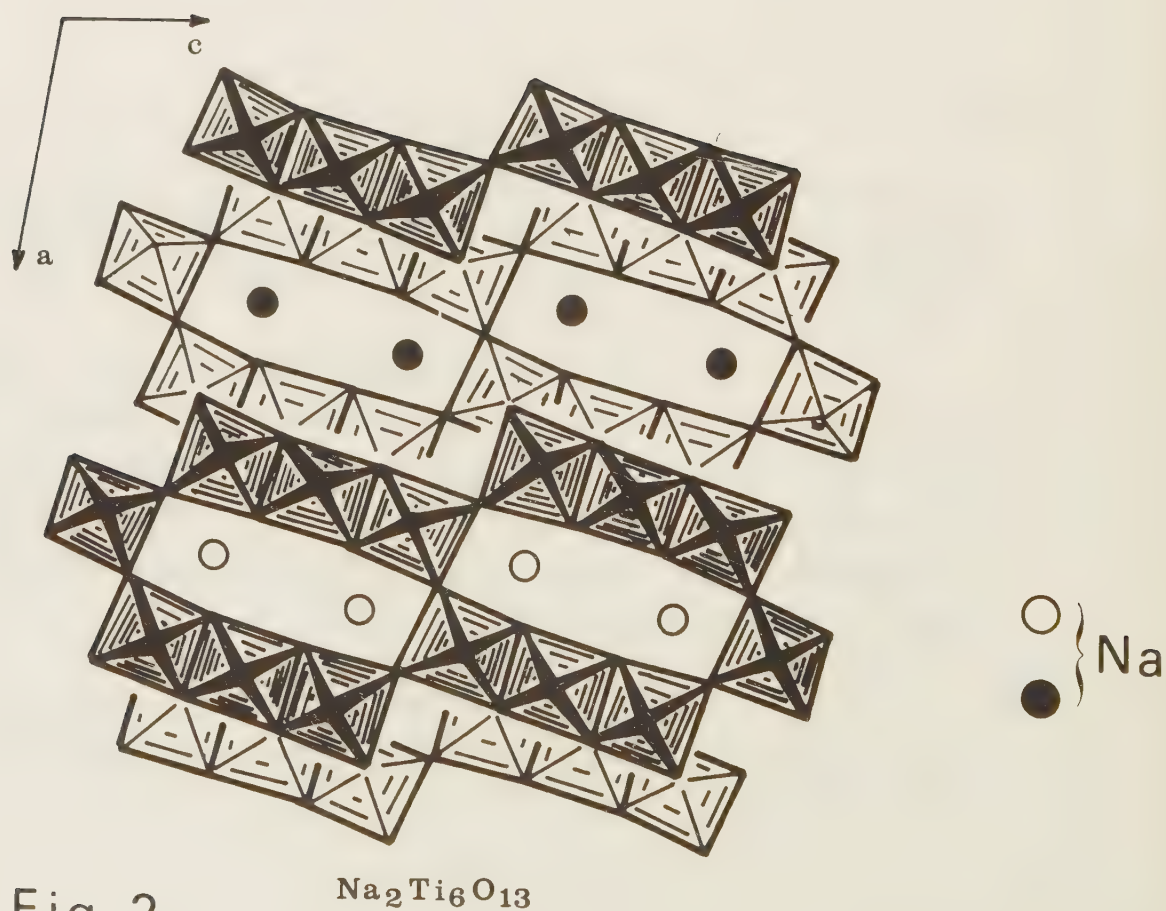


Fig. 2

Dans $\text{Na}_2 \text{Ti}_6 \text{O}_{13}$ ($n = 3$) les couches sont reliées par certains sommets formant une structure "tunnel" pour laquelle deux seulement des trois positions A sont occupées (fig. 2).

Enfin les couches mettent en commun toutes leurs arêtes disponibles dans le composé quasi compact $\text{Ti}_3 \text{O}_5$ ($n = 0$) pour lequel il n'existe aucune position A (fig. 3).

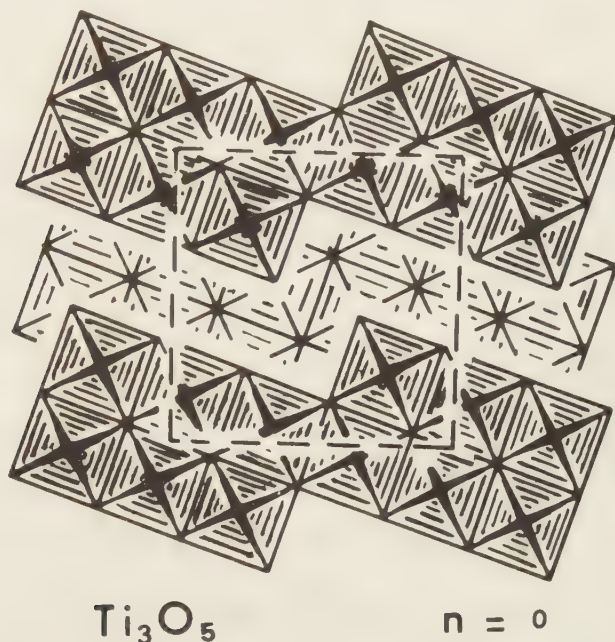


Fig. 3

Tous ces composés ont un paramètre commun de l'ordre de $3,78 \text{ \AA}$, qui correspond à la distance entre deux sommets opposés dans un octaèdre TiO_6 . La taille de l'ion M^+ a peu d'influence sur le type structural adopté par les titanates pauvres en alcalin. Ainsi les hexatitanates de Na, K et Rb sont isotypes les uns des autres.

S. ANDERSSON et A.D. WADSLEY ont suggéré l'existence d'une non stoechiométrie entre les compositions $\text{M}_2 \text{Ti}_3 \text{O}_7$ et $\text{M}_2 \text{Ti}_6 \text{O}_{13}$. Le modèle proposé pour en rendre compte consiste en la juxtaposition dans la direction de l'axe a, d'éléments structuraux empruntés à $\text{M}_2 \text{Ti}_3 \text{O}_7$ d'une

.../...

part, et à $M_2Ti_6O_{13}$ d'autre part. Cette intercroissance est possible puisque les mêmes couches d'octaèdres sont présentes dans les deux cas. Un ordre pourrait s'établir pour des compositions correspondant à un rapport simple entre les formulations $M_2Ti_3O_7$ et $M_2Ti_6O_{13}$. Ce serait le cas par exemple pour la composition $M_{10}Ti_{18}O_{41}$ pour laquelle ce rapport est 4 (fig. 4).

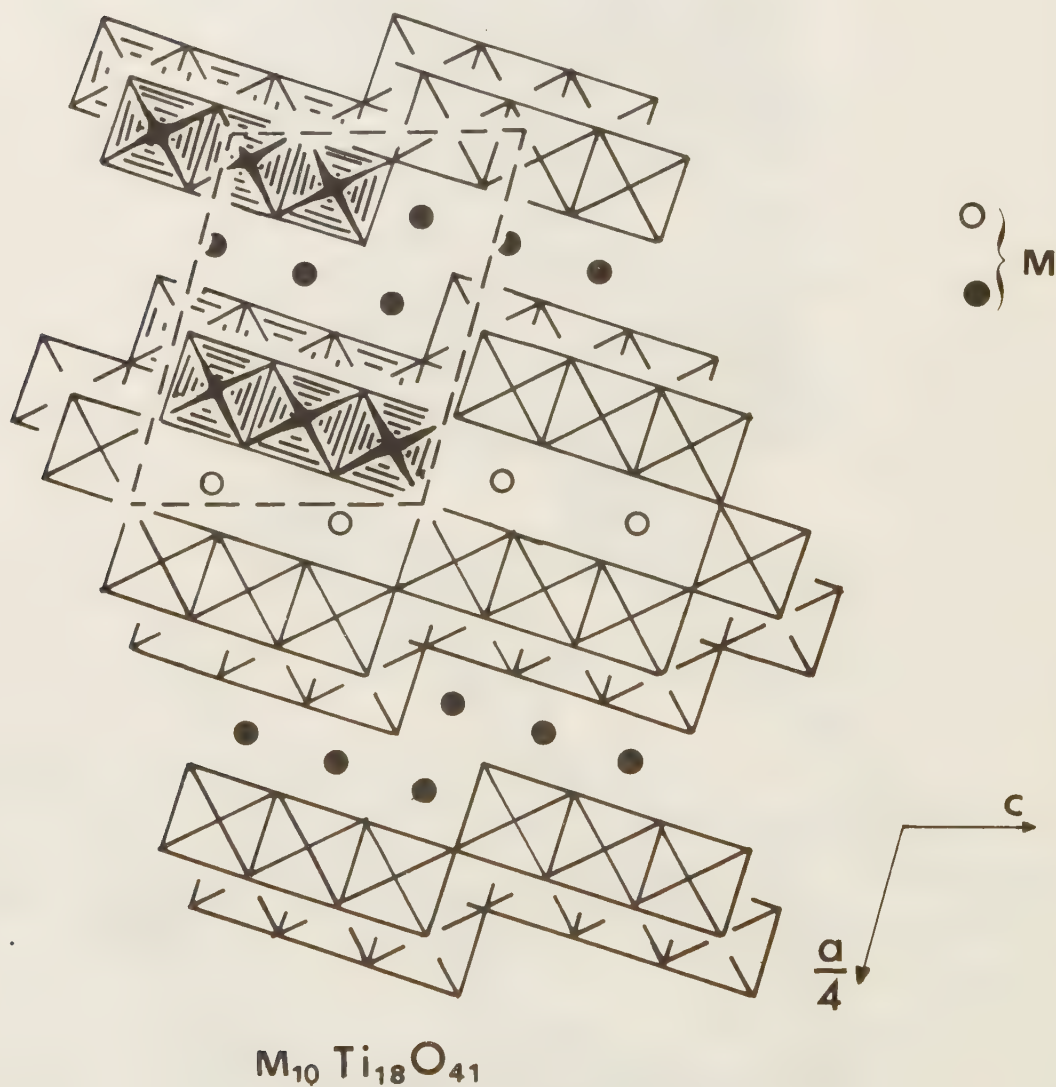


Fig. 4

Les structures du bronze $K_3Ti_8O_{17}$ et du titanate $Na_2Ti_7O_{15}$ ont été déterminées respectivement par J.A. WATTS (12) et par A.D. WADSLEY et W.G. MUMME (13). Nous aurons l'occasion de les examiner lors de l'étude de la phase $Ti_2Ti_4O_9$.

L'hexatitanate de potassium $K_2Ti_6O_{13}$ et le tétra-titanate $K_2Ti_4O_9$ ont été caractérisés pour la première fois par K.L. BERRY, V.D. AFTANDILIAN, W.W. GILBERT, H.P. MEIBOHM et H.S. YOUNG (14), mais seule la structure de $K_2Ti_6O_{13}$ est connue, elle fut établie en 1962 par H. DRESDNER et M.J. BUERGER (15).

Remarquons qu'un tristannate de potassium $K_2Sn_3O_7$ a été caractérisé et étudié en 1964 par M. TOURNOUX et A. HARDY (16).

II - $2/3 < M/Ti \leq 2$

La structure de $K_2Ti_2O_5$, caractérisé pour la première fois par SCHMITZ-DUMONT, A. NEUHAUS et H.R. RECKHARD (17) a été déterminée par ANDERSSON et WADSLEY (18). Le titane y présente la coordinence 5 et le polyèdre de coordination est une bipyramide trigonale distordue.

La coordinence 5 de l'élément au degré d'oxydation IV existe également dans les phases isotypes K_2TiO_3 et K_2SnO_3 préparées respectivement par M. DEVALETTE (19) et M. TOURNOUX (20). Leur structure a été déterminée par B. GATEHOUSE et D.J. LLOYD (21). Le polyèdre de coordination est alors une pyramide à base carrée distordue.

III - $M/Ti > 2$

Très récemment, W. SCHARTAN et R. HOPPE (22) ont préparé une série de phases de formulation $M_6Ti_2O_7$ ($M = K, Rb, Cs$), isotypes de $K_6Co_2O_7$ (23), et qui contiennent des groupements Ti_2O_7 dans lesquels la coordinence du titane est tétraédrique.

M. DEVALETTE a réussi à préparer par action de K_2O sur TiO_2 l'orthotitanate K_4TiO_4 (24) isotype de K_4SnO_4 (25), de symétrie triclinique et dont la structure n'a pas été publiée.

.../...

$\begin{array}{c} M \\ M^I/Ti^{IV} \end{array}$	Na	K	Rb	Ag
4	(26)	(24)		
3	(26)	(22) $P2_1/c$	(22) $P2_1/c$	
2	(26)(27)(28)(29)	(14)(19)(25)(27) $Pmcm$	(27)	(30)
8/5	(26)(29)(31)			
4/3	(31)			
3/2	(31)			
1	(29)(31)(32)(33)	(14)(17)(18)(34) $C2/m$	(17)(33)(36)	(30)
2/3	(11)(29)(35) $P2_1/m$	(17)(36)		(30)
1/2		(14)	(17)(36)	(30)
2/5		(17)(36)		
1/3	(11)(31) $C2/m$	(14)(15) $C2/m$	(11) $C2/m$	
2/7	(13) $C2/m$			

TABLEAU I - Références bibliographiques des phases des systèmes M^I-O-Ti^{IV}
(M = Na, K, Rb, Ag).

La préparation par synthèse hydrothermale des titanates d'argent Ag_2TiO_3 , $\text{Ag}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Ag}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Ag}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, composés photosensibles, a fait l'objet d'un brevet déposé par G.D. PATTERSON et H.M. STARK (30).

Le tableau I résume les données bibliographiques sur les titanates de sodium, de potassium, de rubidium et d'argent qui semblent actuellement bien caractérisés. Le groupe spatial est précisé pour les phases dont la structure a été déterminée.

IV - PHASES $\text{A}_x(\text{B}_y, \text{Ti}_{1-y})\text{O}_2$

Les phases $\text{A}_x(\text{B}_x^{\text{III}}, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_2$ ou $\text{A}_x(\text{B}_{x/2}^{\text{II}}, \text{Ti}_{1-x/2})\text{O}_2$, où A est un alcalin, se rattachent fréquemment à deux types structuraux :

- Le type I, avec $0,3 < x < 0,4$ (*), caractérisé par $\text{Rb}_x(\text{Mn}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_2$ (figure 5a).
- Le type II, avec $0,15 < x \leq 0,25$ (*), caractérisé par la hollandite (figure 5b).

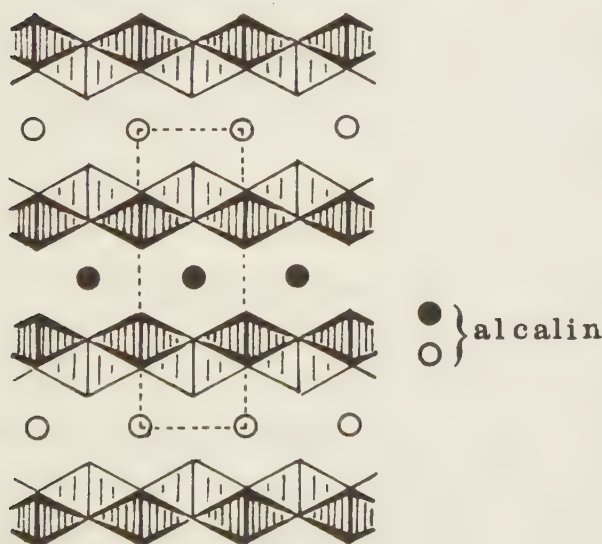


Fig. 5a : Type I

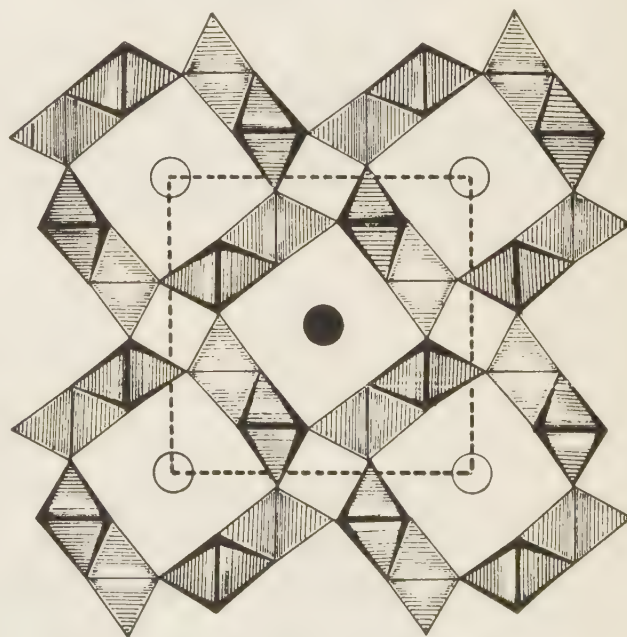


Fig. 5b Type II

(*) Les valeurs limites de x ne sont données qu'à titre indicatif, elles peuvent varier légèrement selon la nature des cations.

En 1968 A.F. REID, W.G. MUMME et A.D. WADSLEY ont montré que par substitution partielle du titane IV par un cation B moins chargé mais de rayon ionique voisin il est possible d'obtenir une série de composés isotypes de formule $M_x^I (B_y, Ti_{1-y})O_2$ avec $0,3 < x < 0,4$. M est le rubidium ou le césium et B = Mn, Sc, Al, Fe ou Mg (37). A ces phases de type I se rattache également le bronze $Cs_{0,35}TiO_2$ préparé en 1970 par A.F. REID et J.A. WATTS (38).

D'un point de vue structural, ces phases de type I et les titanates $Na_2Ti_7O_{15}$, $Na_2Ti_6O_{13}$ et $Na_2Ti_3O_7$ dérivent les unes des autres par cisaillement.

Lorsque la valeur de x est comprise entre 0,15 environ et 0,25, le type structural est différent, c'est celui de la hollandite (type II) (39). Plusieurs minéraux -citons la pridérite (40), le cryptomélane (39), la redledgeite (41)-, de même que MnO_2 (42) (43) (44) sont de type hollandite. La structure correspondante fut déterminée par A. BYSTROM et A.M. BYSTROM (39) en 1950. L'établissement de la structure de la phase isotype $Ba_a(Mg_a, Ti_{1-a})O_2$ avec $0,084 < a < 0,14$, effectué par J.S. DRYDEN et A.D. WADSLEY en 1958, confirma les premiers résultats (45). Un grand nombre de phases de type hollandite ont ensuite été préparées (46) (47) (48) (49) (50).

Le squelette structural (figure 5b) est formé par l'association tridimensionnelle d'octaèdres MX_6 ($X = O, OH, F$), M portant deux, trois, quatre ou cinq charges. A l'intérieur de tunnels parallèles des molécules ou des ions portant une ou deux charges positives viennent occuper tout ou partie des sites pseudo-cubiques. Remarquons la grande stabilité du modèle structural, suggérée non pas tant par l'étendue des domaines de non stoechiométrie que par la grande variété des substitutions permises.

Certaines phases de même formulation générale s'apparentent à des types structuraux différents :

.../...

- Les composés $K_{0,4} (Mg_{0,2}, Ti_{0,8}) O_2$ et $K_{0,4} (V_{0,4}, Ti_{0,6}) O_2$ ont une structure en couches (38) très analogue à celle du type I ;
- $Na Mn O_2 \beta$ (46) et $Li Mn O_2$ (51) ont une structure qui pourrait également être décrite en termes de couches d'octaèdres. Mentionnons encore $Li_x Ti_{4-x/4} O_8$ (47), $Na_x TiO_2$ (52) et plusieurs phases $Na_x MnO_2$ (46) dont les édifices structuraux sont différents.

Il était intéressant de tenter la préparation de phases $Tl_x^I (B_y, Ti_{1-y}) O_2$ et d'y étudier l'effet de la présence de Tl^I à la place d'un alcalin.

Nous allons exposer successivement les techniques expérimentales, les résultats généraux obtenus en fonction de la température, puis pour chaque phase obtenue les caractéristiques physicochimiques. L'étude de la stabilité thermique ainsi que la description des structures feront l'objet d'un développement particulier. Les discussions d'ordre structural se feront dans le cadre plus général des titanates des métaux monovalents.

C'est en annexe que nous faisons figurer les diagrammes de poudre des phases mises en évidence et les formules des principaux programmes de calcul que nous avons écrits, ainsi que leur mode de fonctionnement.

C H A P I T R E I I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - ANALYSE CHIMIQUE

1 - Dosage du titane

Le titane est dosé par colorimétrie en milieu sulfurique après addition d'une solution d'eau oxygénée. La méthode est précise et ne nécessite qu'une faible quantité de produit.

2 - Dosage de l'étain

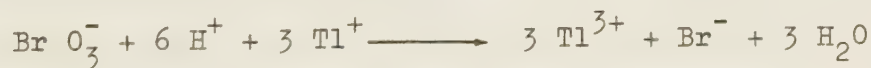
La calcination à 800°C des stannates de thallium conduit rapidement à l'oxyde SnO_2 . Nous avons ainsi pu employer le dosage gravimétrique de l'étain, les masses mises en jeu étant suffisamment importantes pour l'obtention d'une précision satisfaisante.

3 - Dosage du thallium

Deux méthodes oxydimétriques ont été employées :

a - Milieu chlorhydrique

Le dosage du thallium I s'effectue à 60°C en milieu HCl 2N. La réaction avec les ions bromate en solution (N/10) s'écrit :



.../...

b - Milieu sulfurique

Une partie aliquote de la solution ayant servi au dosage du titane est titrée à l'aide d'une solution de sulfate cérique. Nous avons eu recours à cette méthode, décrite par S.R. SAGI et K.V. RAMANA (53), lorsque la mise en solution nécessitait un milieu sulfurique, et aussi lors du dosage de faibles masses de monocristaux.

4 - Emploi de la microsonde de CASTAING

Pour l'étude de phases de type hollandite des mesures sur monocristaux ont été effectuées à l'Ecole Nationale Supérieure Mécanique de NANTES. Certains impératifs techniques ont limité la précision des résultats :

- a - Il est nécessaire de disposer d'une référence pour chaque élément à doser, c'est-à-dire d'un échantillon de composition chimique connue, non altérable à l'air et présentant une surface horizontale plane. Dans le cas du dosage du thallium des monocristaux de métatitanate Tl_2TiO_3 ont été utilisés comme référence. Leur état de surface à l'échelle du micromètre était médiocre.
- b - L'échantillon étant soumis à un bombardement électronique doit être conducteur. Nous avons dû recouvrir nos cristaux d'une couche de carbone de 150 à 200 microns d'épaisseur. Dans le cas du dosage du thallium, et surtout du magnésium, ceci fausse probablement nos résultats.

Nous avons donc considéré les résultats comme essentiellement qualitatifs bien qu'ils soient en assez bon accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes.

II - ANALYSE PYCNOMETRIQUE

La densité des produits obtenus a été déterminée à l'aide d'un dispositif de mesure basé sur le principe d'ARCHIMEDE et permettant la détermination du volume des échantillons. Le liquide

.../...

pycnométrique était dans tous les cas le tétrachlorure de carbone. Le procédé employé est une version simplifiée de celui décrit par RABARDEL, POUCHARD et HAGENMULLER (54). La précision des résultats, de l'ordre de 1 %, est inférieure à celle obtenue par ces auteurs ; toutefois, elle s'est avérée suffisante dans le cadre de cette étude.

III - ANALYSE THERMIQUE

Nous avons étudié la stabilité thermique des composés par thermogravimétrie isotherme sous vide statique. La lenteur des phénomènes excluait dans la plupart des cas l'étude précise par une technique dynamique de thermogravimétrie.

IV - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

1 - Détermination du groupe spatial et des paramètres cristallins

La symétrie est déterminée par la méthode de LAUE par transmission. La valeur des paramètres et les conditions d'existence des taches de diffraction sont obtenues à l'aide des diagrammes de BRAGG, de WEISSENBERG et de BUERGER.

Lorsque cela était possible, l'affinement des paramètres cristallins par méthode de moindres carrés a été effectué à partir des distances interréticulaires déduites de diagrammes DEBYE-SCHERRER.

2 - Mesure des intensités diffractées

Deux types d'appareil ont été employés :

a - Chambre de WEISSENBERG

Une telle chambre, munie d'un dispositif d'intégration, permet d'utiliser la technique des films multiples. Le noircissement des films est ensuite mesuré à l'aide d'un microdensitomètre NONIUS.

.../...

4 - Diffractomètre automatique

L'appareil utilisé au laboratoire est le modèle ENRAF NONIUS CAD muni d'un monochromateur et commandé par un ordinateur DIGITAL PDP 8I. Cet ensemble permet l'exploration et la mesure des intensités dans un demi espace, ceci à l'aide des trois "cercles" θ , χ et ϕ . L'usage du "cercle" w , de faible amplitude, se limite ici à l'obtention d'un balayage particulier.

L'appareil étant réglé et le cristal placé au centre du faisceau incident, la détermination fine de la matrice d'orientation $[R]$ s'effectue à l'aide des programmes RAM et SETANG. $[R]$ permet le passage du repère du réseau réciproque à celui de l'appareil, et ainsi la détermination de θ , χ , ϕ et w à partir de indices hkl de chaque réflexion.

5 - OBTENTION DES FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVES FO

Les phénomènes d'extinction, d'absorption et de LORENTZ-polarisation affectent systématiquement les intensités.

C'est en annexe I que nous avons reporté la manière dont sont traités ces problèmes.

6 - Phénomène d'absorption

Malgré le choix d'une radiation de courte longueur d'onde pour nos mesures (K_{α} du molybdène), la valeur du coefficient d'absorption linéaire dans les composés les plus riches en thallium est élevée, de l'ordre de 1000 cm^{-1} .

Lorsque les mesures d'intensité sont effectuées à l'aide d'une chambre de WEISSENBERG, la correction du phénomène d'absorption peut s'effectuer de façon simple dans certains cas, selon la forme du cristal (voir annexe I).

.../...

Les corrections d'absorption des intensités mesurées au diffractomètre automatique sont beaucoup plus complexes. Sauf dans le cas de la sphère ces corrections ne sont pas effectuées : pour réduire au maximum cette cause d'erreur, nous choisissons des cristaux de très petites dimensions et dont la forme se rapproche le plus de celle d'une sphère.

2.- Exploitation des mesures

Le recours aux moyens informatiques est indispensable pour l'utilisation des données fournies par un diffractomètre automatique. Nous avons mis au point une chaîne de programmes permettant, à partir des bandes perforées au cours des mesures, d'obtenir entre autres les valeurs HKL, FO, SIGMA, BETA et F(J) sous une forme exploitable.

Pour une réflexion donnée, H, K et L sont les indices de MILLER, FO le facteur de structure observé, SIGMA la valeur $\sigma(I)/I$, rapport de l'écart type sur l'intensité à l'intensité, BETA le coefficient $\beta(2\theta)$ de l'extinction secondaire (55), enfin F(J) le facteur de diffusion de l'espèce chimique J, calculé selon une méthode proposée par VAND, EILAND et PEPINSKY (56) à l'aide des valeurs tabulées par LEE et PAKES (57).

On trouvera en annexe II le principe de fonctionnement des programmes de calcul, ainsi que les principales formules utilisées.

VI - DETERMINATIONS STRUCTURALES ET AFFINEMENTS

Nous pouvons disposer de deux types de calculateurs :

- a - Un ordinateur IBM 1130 (8 Koctets) que nous avons toujours utilisé lorsque le problème à traiter ne requérait pas une capacité mémoire importante. Nous pouvions en effet accéder aisément à ce calculateur et intervenir éventuellement sur le déroulement des programmes.

.../...

b - Un ordinateur CDC type CYBER 72 (128 K mots de 60 bits) qui a été utilisé dans tous les autres cas.

1 - Fonctions de FOURIER et de PATTERSON

Le calcul de la fonction densité électronique en un point, $\rho(xyz)$, peut se ramener à une sommation triple portant sur un demi-espace réciproque puisque $F_{(hkl)} = F_{(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}^*$ selon la loi de FRIEDEL.

$$F_{(hkl)} = A + iB$$

$$\rho(xyz) = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} A \cos 2\pi(hx + ky + lz) + B \sin 2\pi(hx + ky + lz)$$

La fonction de PATTERSON, $P_{(xyz)}$, est le produit de convolution de la densité électronique par elle-même. Cette fonction présente une périodicité identique à celle de $\rho_{(xyz)}$ et peut s'exprimer également sous la forme d'une triple sommation :

$$P_{(xyz)} = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{(hkl)} F_{(hkl)}^* \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

La fonction de PATTERSON présente un maximum à l'extrémité de tout vecteur issu de l'origine ($x = y = z = 0$) et équipollent à un vecteur reliant deux atomes dans la structure. La valeur de $P_{(xyz)}$ pour ce maximum est sensiblement proportionnelle au produit des numéros atomiques des deux atomes concernés.

C'est l'interprétation de telles fonctions qui nous a permis de localiser les atomes de thallium et d'appliquer ensuite la méthode de l'atome lourd : un calcul de $\rho_{(xyz)}$ utilisant les FO affectés de la phase obtenue pour les facteurs de structure calculés (FC) en n'introduisant que les seuls atomes de Tl, permet de localiser tout ou partie des atomes de titane ou d'étain. Plusieurs répétitions de ce processus permettent en principe de localiser peu à peu tous les atomes dans la maille élémentaire.

.../...

Remarquons ici que la localisation d'atomes d'oxygène ($Z = 8$) associés à des atomes de thallium ($Z = 81$) est parfois délicate ; en effet un phénomène d'absorption, même faible, peut entraîner la présence sur les cartes de densité électronique de pics parasites quasiment de même hauteur que les pics oxygène.

2 - Calcul des séries de FOURIER

a - Fonctions tridimensionnelles

Les fonctions de PATTERSON et de densité électronique et les séries différence tridimensionnelles sont calculées à l'aide du programme MONFR (*). Ce dernier, écrit par J.C.B. WHITE (MONASH UNIVERSITY, CLAYTON VICTORIA, AUSTRALIA 3168), utilise la méthode de BEEVERS et LIPSON.

Le programme MONFR, après de légères modifications, a été adapté pour être exécuté par un ordinateur CDC CYBER 72.

b - Projections généralisées

Les projections des fonctions de PATTERSON et de FOURIER ont été calculées sur ordinateur IBM 1130. Nous avons pour cela écrit quelques programmes permettant une sommation double portant sur FO^2 , FO ou $FO - Z |FC|$.

Ainsi un calcul effectué avec l'ensemble des réflexions $hk0$ permet d'obtenir une projection selon l'axe c sur le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.

Par ailleurs, le même calcul effectué avec l'ensemble des réflexions hkL ($L = \text{constante}$) peut, dans certains cas, renseigner sur la valeur de la cote z qu'auraient les pics dans une fonction tridimensionnelle (58).

.../...

(*) Nous remercions vivement D.J. LLOYD qui nous a fourni le listing du programme MONFR.

Cette méthode nous a permis, notamment dans le cas de mesures effectuées à l'aide d'une chambre de WEISSENBERG, de résoudre la structure sans avoir recours à aucun calcul tridimensionnel.

3 - Affinement de la structure

Nous avons utilisé une méthode de moindres carrés classique, ceci au moyen de deux programmes.

a - Programme DUC (IBM 1130)

Nous avons écrit le programme DUC qui permet le calcul des facteurs de structure et de la matrice aux équations normales complète.

On trouvera en annexe III un exposé sur les principes de base du programme DUC ainsi que l'organigramme.

Précisons ici que DUC permet l'affinement des facteurs d'échelle et des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope. Le programme limite à 25 le nombre de positions indépendantes et à 40 le nombre de paramètres affinés.

L'utilisateur peut demander le calcul de la matrice de corrélation et des écarts-type sur chaque paramètre affiné ; il peut également appliquer le schéma de pondération relative de HUGHES (annexe III) qui nous a paru bien adapté à nos conditions d'étude.

Le calcul des facteurs R et RW est effectué selon les relations :

$$R = \frac{\sum |FO - Z |FC|}{\sum FO} ; \quad RW = \left[\frac{\sum w (FO - Z |FC|)^2}{\sum w FO^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

.../...

b - Programme BMAT (CDC)

Nous avons remanié une version (*) du programme SFLS 5, écrit par PREWITT (59). Le programme obtenu, BMAT, a été adapté ensuite pour l'exécution par un ordinateur CDC CYBER 72. L'organigramme de BMAT est décrit en annexe III.

Ce programme de calcul permet le traitement d'un grand nombre de paramètres ; nous l'avons utilisé au stade ultime de l'affinement pour étudier l'effet de dispersion anormale, le facteur d'extinction secondaire, les facteurs d'agitation thermique anisotrope et éventuellement les taux d'occupation des sites.

c - Exploitation des résultats

Nous avons écrit un programme de calcul des distances et angles interatomiques précisant la valeur de l'écart type pour chaque détermination.

Enfin, en collaboration avec MM. GANNE, MARCHAND et PIFFARD, nous avons écrit au laboratoire un programme qui, à partir des paramètres β_{ij} d'agitation thermique anisotrope, permet la caractérisation d'un ellipsoïde de vibration par le calcul du module et des cosinus directeurs de ses trois demi-axes.

VII - TECHNIQUE DE PREPARATION

1 - Composés de départ

a - Carbonate thalleux Tl_2CO_3

$TlOH$ et Tl_2O sont de préparation, manipulation, et conservation délicates, aussi est-ce sous forme de carbonate Tl_2CO_3 que nous avons choisi d'introduire le thallium I dans le milieu réactionnel. Tl_2CO_3 est un produit commercialisé, sa pureté est au moins de l'ordre de 99 %. Il est manipulable à l'air et sa dissociation thermique en Tl_2O et CO_2 débute sous vide dès 235°C.

.../...

(*) Nous remercions vivement MM. GRANDJEAN et LE MAROUILLE du laboratoire de cristallographie de RENNES, qui nous ont fourni une version du programme SFLS 5.

Tl_2CO_3 fond à 272°C , il constitue, de même que Tl_2O , un flux permettant parfois le développement de monocristaux.

b - Autres composés

Nous avons utilisé les produits (RP) MgO , SnO_2 , Fe_2O_3 commercialisés avec une pureté satisfaisante. Dans le cas de TiO_2 le rutile utilisé avait une pureté supérieure à 99,9 %.

2 - Appareillage

L'utilisation de Tl_2CO_3 et la présence de l'oxyde Tl_2O au cours de la préparation ont restreint le nombre de matériaux utilisables. Des nacelles d'argent et surtout de zircone ont été employées, elles sont placées dans un tube laboratoire de mullite, sous atmosphère d'azote afin d'éviter l'oxydation du thallium I à basse température.

3 - Préparation

Les réactifs ($\text{Tl}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$ ou SnO_2) broyés et intimement mélangés subissent un premier chauffage de 4 heures. Les produits sont ensuite broyés et soumis à nouveau au même traitement afin d'assurer une bonne homogénéité. Dans le cas des préparations correspondant au système Tl-O-Sn ou quand la phase Tl_2O est présente les produits obtenus sont légèrement sensibles à l'oxydation et à l'humidité atmosphérique (60). Leur manipulation à l'air doit être de courte durée.

Remarquons que Tl_2CO_3 et Tl_2O sont volatils : sous atmosphère d'azote et à températures comprises entre 500 et 750°C , 5 à 15 % du thallium s'échappe du milieu réactionnel au cours des préparations, selon la composition et la température.

Les conditions opératoires pour l'élaboration de monocristaux sont spécifiques de chaque phase et seront précisées ultérieurement.

.../...

N.B. - La nomenclature employée pour la désignation des phases de ce mémoire - ortho, méta, di, tri, tétra précédant titanate ou stannate - implique certaines caractéristiques cristallochimiques. Elle n'est utilisée ici qu'en raison de sa commodité et de sa concision et ne préjuge pas des propriétés de chaque phase.

C H A P I T R E 3

Nous exposerons tout d'abord les résultats globaux concernant notamment la mise en évidence des phases dans les domaines étudiés, puis nous étudierons chacune de ces phases au chapitre 4.

SYSTEME $Tl^I - O - Sn^{IV}$

L'étude de ce système nous a conduit à distinguer pour les préparations trois domaines de température.

I - TEMPERATURE INFÉRIEURE A 500°C

Lorsque la température de préparation est inférieure à 500°C, la réaction entre le dioxyde SnO_2 et le carbonate de thallium est lente et parfois incomplète ; les produits obtenus sont hétérogènes.

II - TEMPERATURE COMPRISE ENTRE 500 et 750°C

Dans ce domaine de température nous avons traité des mélanges de carbonate Tl_2CO_3 et de dioxyde SnO_2 correspondant à des rapports molaires Tl_2CO_3/SnO_2 compris entre 0 et 2,5.

L'étude de l'évolution des diagrammes DEBYE-SCHERRER en fonction de la composition permet de déceler, outre les phases SnO_2 et Tl_2O , deux phases nouvelles correspondant à des rapports Tl^I/Sn^{IV} égaux à 2 et 4.

.../...

Ces valeurs ont été déterminées de façon précise par analyse chimique de monocristaux et aussi dans le cas de Tl_2SnO_3 par examen du graphe portant la densité des produits préparés à 560°C en fonction du rapport $\text{Tl}^{\text{I}}/\text{Sn}^{\text{IV}}$ (figure 6).

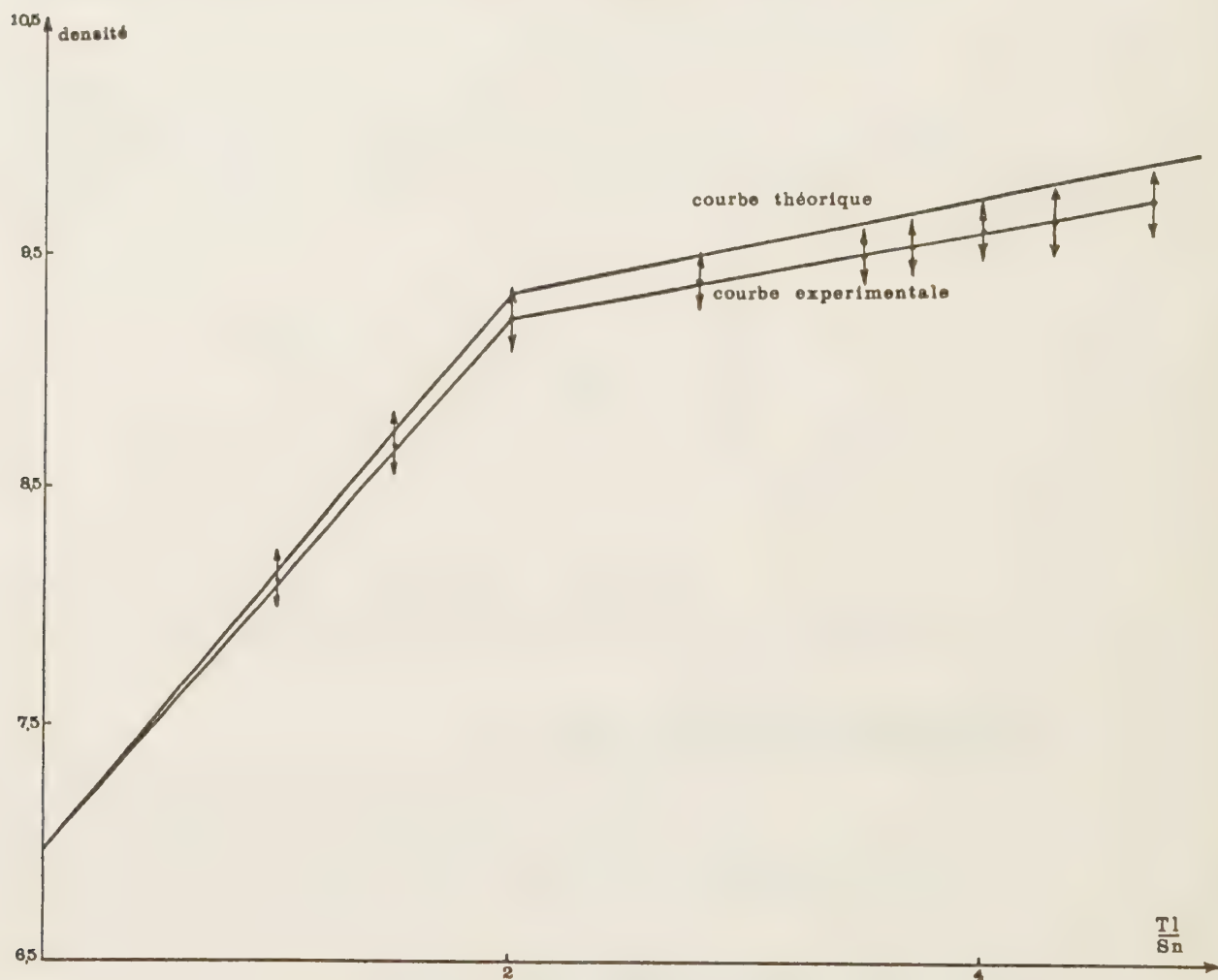
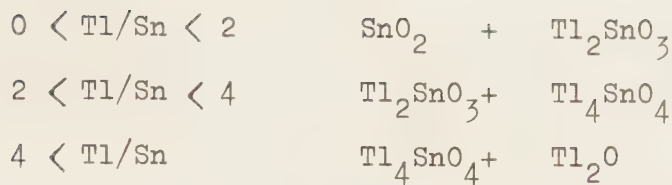


FIGURE 6

Le graphe obtenu est formé de deux segments de droite et la cassure correspond à la composition Tl_2SnO_3 . L'absence de cassure pour le rapport atomique $\text{Tl}^{\text{I}}/\text{Sn}^{\text{IV}} = 4$ est expliquée par l'examen du graphe théorique qui peut être tracé après détermination des mailles élémentaires de Tl_2SnO_3 et Tl_4SnO_4 .

Il faut donc distinguer trois domaines biphasés selon la valeur du rapport $\text{Tl}^{\text{I}}/\text{Sn}^{\text{IV}}$ dans le produit obtenu.



Les diagrammes DEBYE SCHERRER des phases Tl_4SnO_4 et Tl_2SnO_3 figurent en annexe IV.

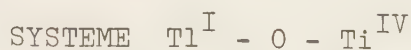
III - TEMPERATURE SUPERIEURE A 750°C

Lorsque la température de préparation augmente, la proportion de thallium qui s'échappe du milieu réactionnel devient de plus en plus importante. A température supérieure à 750°C, l'instabilité thermique est telle que l'on obtient l'oxyde SnO_2 en quelques heures.

Le tableau suivant indique les conditions optimales de préparation des stannates de thallium, selon la méthode générale précédemment décrite.

Phase	Température(°C)	R.M.I. (*)
Tl_4SnO_4	550	2,2
Tl_2SnO_3	600	1,1

(*) R.M.I. est le rapport molaire initial $\text{Tl}_2\text{CO}_3/\text{SnO}_2$.



En raison de la nature des produits obtenus, il convient de distinguer quatre domaines de température.

I - TEMPERATURE INFÉRIEURE A 500°C

Quand la température de préparation est inférieure à 500°C, les produits obtenus sont hétérogènes et la réaction est en général incomplète. Toutefois, à 500°C, et lorsque le rapport molaire initial Tl_2CO_3/TiO_2 est supérieur à 1 la réaction est complète et conduit à des produits homogènes.

II - TEMPERATURE COMPRISE ENTRE 500 ET 670°C

Dans ce domaine de température ont été traités des mélanges correspondant à des rapports molaires Tl_2CO_3/TiO_2 compris entre 0 et 2.

L'examen de l'évolution des diagrammes DEBYE SCHERRER en fonction de la composition permet de déceler l'existence de trois phases nouvelles correspondant à des rapports Tl/Ti voisins de 2, de 1 et de 0,67. Ces résultats suggèrent l'existence des composés Tl_2TiO_3 , $Tl_2Ti_2O_5$ et $Tl_2Ti_3O_7$ (la phase trititanate ainsi obtenue sera désormais désignée par $Tl_2Ti_3O_7 \alpha$). L'exactitude de ces formulations a pu être vérifiée en traçant le graphe donnant, en fonction de leur composition, la densité des produits préparés à 600°C (figure 7).

La courbe obtenue présente trois cassures correspondant aux rapports Tl/Ti égaux à 2/3, 1 et 2.

.../...

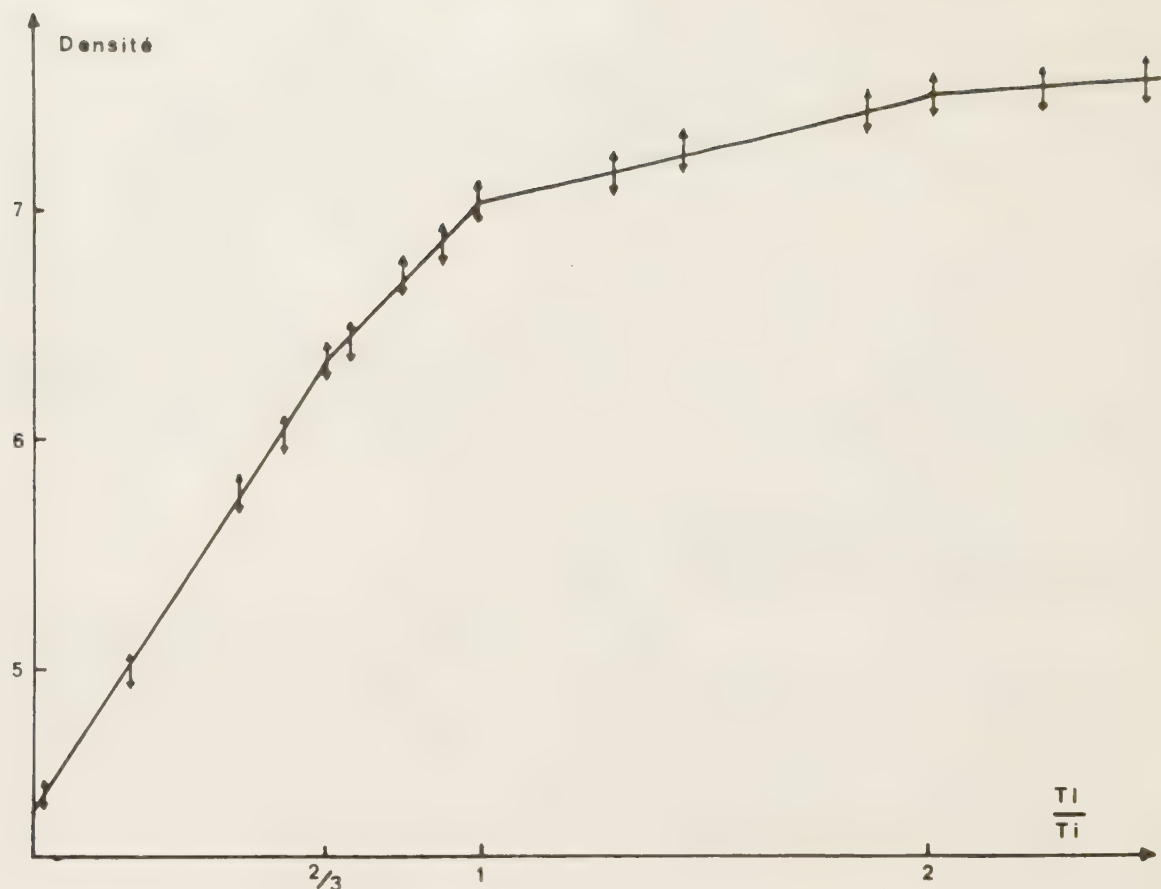


Figure 7

Les segments de droite correspondent aux domaines biphasés :

$0 < Tl/Ti < 2/3$	:	TiO_2	+	$Tl_2Ti_3O_7^a$
$2/3 < Tl/Ti < 1$	:	$Tl_2Ti_3O_7^a$	+	$Tl_2Ti_2O_5$
$1 < Tl/Ti < 2$	:	$Tl_2Ti_2O_5$	+	Tl_2TiO_3
$2 < Tl/Ti$	:	Tl_2TiO_3	+	Tl_2O

Le mode de refroidissement n'affecte pas en général la nature des phases obtenues. Cependant, dans des conditions particulières et par refroidissement très lent dans le domaine de température considéré

.../...

ici, il s'est avéré possible de préparer quelques monocristaux d'une phase qui semble être une variété allotropique de trititanate. Nous la formulerons $Tl_2Ti_3O_7 \gamma$ quand nous reviendrons sur ce sujet.

Les diagrammes DEBYE SCHERRER de Tl_2TiO_3 , $Tl_2Ti_2O_5$, $Tl_2Ti_3O_7 \alpha$ et $Tl_2Ti_3O_7 \gamma$ sont reportés en annexe V.

III - TEMPERATURE COMPRISE ENTRE 670 ET 750°C

Précisons tout d'abord que lorsque la température de préparation est supérieure à 700°C la durée du traitement thermique doit être plus faible, principalement quand le rapport Tl/Ti est supérieur à 1.

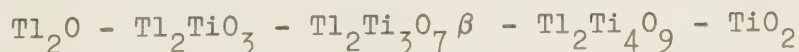
Le métatitanate Tl_2TiO_3 est liquide dans ce domaine de température et le traitement thermique de mélanges correspondant à des rapports Tl_2CO_3/TiO_2 supérieurs à 1,2 permet l'obtention de monocristaux (Tl_2TiO_3 notamment).

Outre les phases déjà mentionnées Tl_2TiO_3 et $Tl_2Ti_2O_5$, deux nouveaux composés ont été préparés : une variété allotropique de trititanate $Tl_2Ti_3O_7 \beta$, et un tétratitanate $Tl_2Ti_4O_9$ pour lesquels les analyses chimiques, pycnométriques et radiocristallographiques ont été effectuées à partir de monocristaux.

La nature des phases obtenues est indépendante du mode de refroidissement lorsque les préparations sont effectuées entre 670 et 710°C environ.

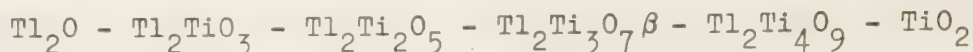
Par contre à température comprise entre 710 et 750°C deux cas doivent être distingués :

a - Les produits soumis à une trempe renferment les phases ou le mélange des phases suivantes :



.../...

b - Après refroidissement normal ou lent sont obtenus :



Les diagrammes DEBYE-SCHERRER des phases $\text{Ti}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\beta$ et $\text{Ti}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ sont reportés en annexe V.

Les résultats déjà exposés permettent de remarquer q

1 - Le dititanate $\text{Ti}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ n'est pas obtenu dans le domaine 710 - 750°C lors d'une trempe d'un produit de composition convenable. Nous pensons que $\text{Ti}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ n'existe pas à température supérieure à 710°C environ, mais qu'il se forme lors d'un refroidissement naturel par réaction du trititanate $\text{Ti}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\beta$ avec un milieu liquide, ou même avec le métatitanate.

2 - La transformation $\text{Ti}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\beta \longrightarrow \text{Ti}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\alpha$ devrait se manifester à 670°C environ mais n'est pas observée même lors d'un refroidissement lent.

3 - Nos conditions opératoires ne permettent pas la préparation du tétratitanate $\text{Ti}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ à température inférieure à 670°C : les tentatives effectuées conduisent à un mélange de TiO_2 et de $\text{Ti}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\alpha$.

IV - TEMPERATURES SUPERIEURES A 750°C

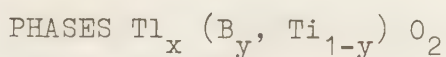
Dans ce domaine de température la dégradation thermique joue un rôle important quelle que soit la composition des produits. Les produits obtenus sont en outre hétérogènes, principalement lorsque le rapport molaire initial $\text{Ti}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ est supérieur à $\frac{1}{2}$.

Le tableau suivant indique les conditions optimales de préparation des titanates de thallium selon la méthode générale précédemment décrite.

.../...

Phase	Température (°C)	R.M.I. (*)
Tl_2TiO_3	550	1,1
$\text{Tl}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	600	0,53
$\text{Tl}_2\text{Ti}_3\text{O}_7^{\alpha}$	600	0,35
$\text{Tl}_2\text{Ti}_3\text{O}_7^{\beta}$	700	0,36
$\text{Tl}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	700	0,27

(*) R.M.I. est le rapport molaire initial $\text{Tl}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$.



La substitution partielle du titane IV par un cation moins chargé conduit, dans le système $Tl^I - O - Ti^{IV}$, à des phases non stoechiométriques. Selon l'importance de la substitution ces phases appartiennent aux types I ou II déjà signalés à propos des systèmes $M^I - O - Ti^{IV}$, avec $M = K, Rb$ ou Cs . Nous avons tenté la substitution de Ti^{IV} par Mg^{2+} et par Fe^{3+} .

Dans le cas du magnésium il est possible d'obtenir les types structuraux I et II ; dans le cas du fer seule la phase de type II (hollandite) a été mise en évidence dans nos conditions expérimentales.

I - PHASE DE TYPE I = $Tl_x (Mg_{x/2}, Ti_{1-x/2}) O_2 - (x = 0,4) -$

Les divers traitements thermiques auxquels furent soumis des mélanges de Tl_2CO_3 , TiO_2 et MgO ou des mélanges de titanates de thallium et de magnésie n'ont jamais permis la préparation quantitative de cette phase de type I (ou phase I).

Des monocristaux jaune pâle sont cependant aisément obtenus après chauffage de 10 heures à toute température comprise entre 750 et 850°C. Les mélanges ainsi traités doivent contenir TiO_2 et MgO dans un rapport de l'ordre de 4 et être riches en carbonate thalleux : les monocristaux se développent alors à partir d'une phase liquide et l'on obtient simultanément des cristaux de la phase I et des cristaux de titanates de thallium qui sont majoritaires. Ces derniers, contrairement à ceux de la phase I sont généralement sensibles à l'attaque par l'acide nitrique (3N).

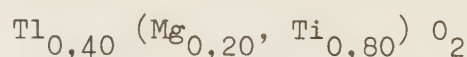
.../...

Diverses opérations (attaque nitrique, lavage, tri mécanique sous la lunette binoculaire afin d'éliminer les impuretés adhérant aux cristaux) nous ont permis d'isoler quelques cristaux de la phase I. Leur diagramme de poudre est donné en annexe VI où il est comparé à celui de $\text{Rb}_x (\text{Mn}_x, \text{Ti}_{1-x}) \text{O}_2$ (37).

Les conditions de préparation et les faibles quantités de produit obtenu interdisent une détermination analytique des limites du domaine de non stoechiométrie en fonction de la température. Une analyse chimique a été effectuée sur 80 mg de cristaux préparés à 800°C : thallium et titane ont été dosés sur des parties aliquotes d'une solution sulfurique, ce qui permet de déterminer une valeur moyenne de x égale à 0,40 :

Elément	Ti	Tl
% Expérimental	23,2	50,5
% Calculé si $x = 0,40$	24,3	51,8

La formulation moyenne est donc proche de :



Compte-tenu des difficultés rencontrées dans la préparation et l'analyse, la précision sur x est de l'ordre de 4 %.

Il convient de noter que lorsque le métal monovalent est un alcalin (Rb ou Cs) les limites pour x sont fixées approximativement par : $0,30 < x < 0,40$ (37).

II - PHASES DE TYPE II (HOLLANDITE)

1 - Préparation

Lorsque le chauffage des mêmes mélanges Tl_2CO_3 , MgO et TiO_2 est effectué à des températures comprises entre 850 et

.../...

900°C environ, des cristaux d'une nouvelle phase de type hollandite commencent à apparaître, à côté des cristaux de titanates de thallium et de ceux de la phase I. Lorsque la température de préparation est supérieure à 900°C, les cristaux de type hollandite se développent rapidement, ceux de la phase I sont peu nombreux, voire absents. La température joue donc un rôle dans le choix du type structural adopté, ce fait a d'ailleurs déjà été constaté lorsque le métal monovalent est un alcalin (38).

Des phases de type hollandite, $Tl_x(B_y, Ti_{1-y})O_2$ ont été préparées pour $B = Mg^{II}$ ou Fe^{III} . Lorsque la préparation a pour but l'obtention de monocristaux, le mélange initial, contenant environ 8 Tl_2CO_3 pour 8 TiO_2 et 1 MgO (ou 1 Fe_2O_3), est chauffé à température comprise entre 900 et 1000°C. Les produits obtenus contiennent en général, outre les cristaux de la phase hollandite, des cristaux de titanates, voire de rutil.

Il est possible d'obtenir de façon quantitative les phases de type hollandite sous forme microcristalline : la méthode consiste à chauffer à 900°C des mélanges de tétratitanate de thallium et de magnésie (ou de Fe_2O_3). La durée du traitement thermique est de 24 heures, un recuit de 12 heures étant assuré après broyage des produits. A température supérieure la durée des traitements thermiques est inférieure. La phase au magnésium, moins stable thermiquement que celle au fer, est de préparation relativement plus délicate ; la durée du traitement thermique doit permettre une réaction complète tout en évitant la dégradation thermique du produit obtenu. Il est nécessaire d'opérer dans un creuset muni d'un couvercle.

2 - Détermination du domaine de non stoechiométrie

Les valeurs limites de x dans les phases $Tl_x(Mg_{x/2}, Ti_{1-x/2})O_2$ et $Tl_x(Fe_x, Ti_{1-x})O_2$ ont d'abord été déterminées de façon approximative par examen des diagrammes de poudre en fonction de la composition.

.../...

Des valeurs plus précises sont obtenues par étude du graphe (figure 8) indiquant la densité en fonction de la composition globale des produits.

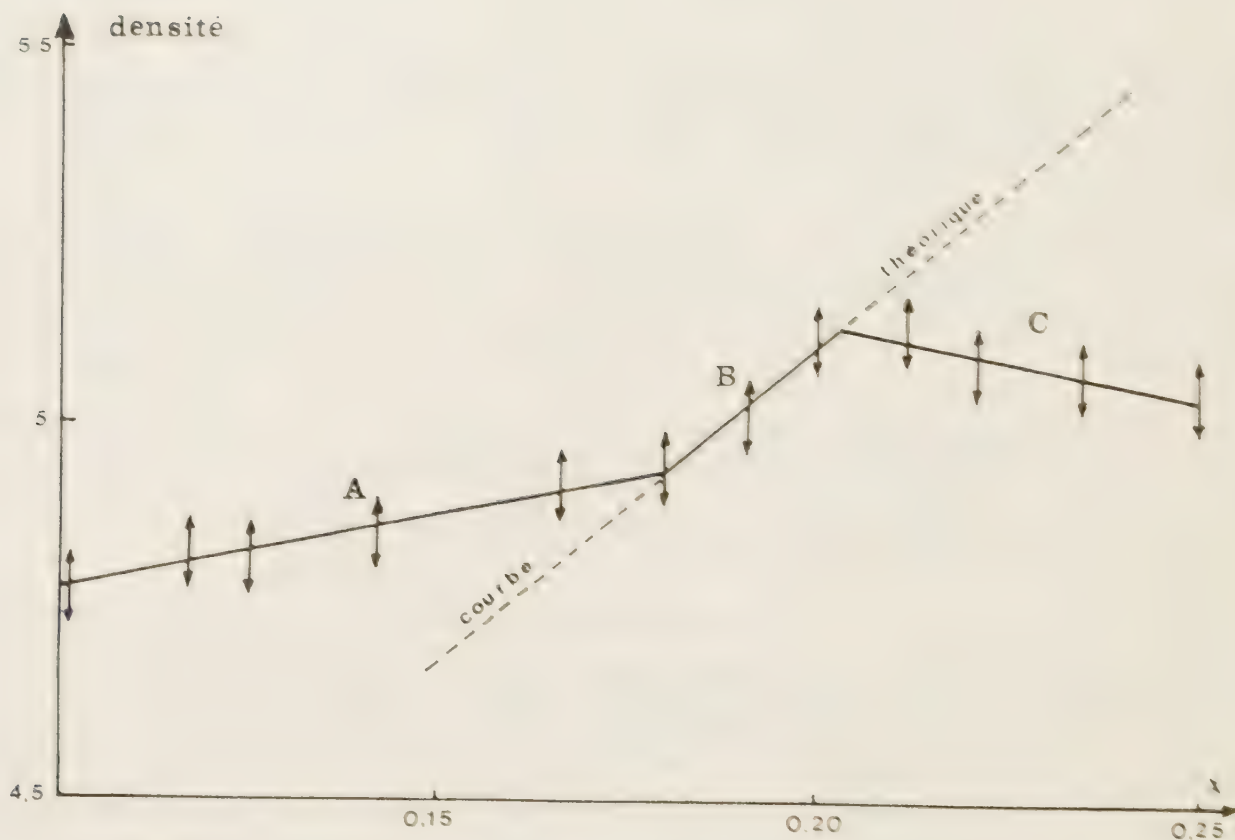


FIG. 8a : $Tl_x (Mg_{\frac{x}{2}} Ti_{1-\frac{x}{2}}) O_2$

Sur les figures 8a et 8b, chaque courbe est formée de 3 segments de droite A, B et C. Les segments B correspondent au domaine monophasé de chaque phase hollandite. Il sépare deux domaines biphasés : le domaine rutile-hollandite (segment A) et le domaine hollandite-MgO ou Fe_2O_3 (segment C).

Les conditions limites pour les deux phases hollandites préparées sont donc :

$$\begin{array}{ll}
 0,180 < x < 0,20, & \text{pour } Tl_x (Mg_{\frac{x}{2}}, Ti_{1-\frac{x}{2}}) O_2 \\
 \text{et } 0,180 < x < 0,200 & \text{pour } Tl_x (Fe_x, Ti_{1-x}) O_2
 \end{array}$$

.....

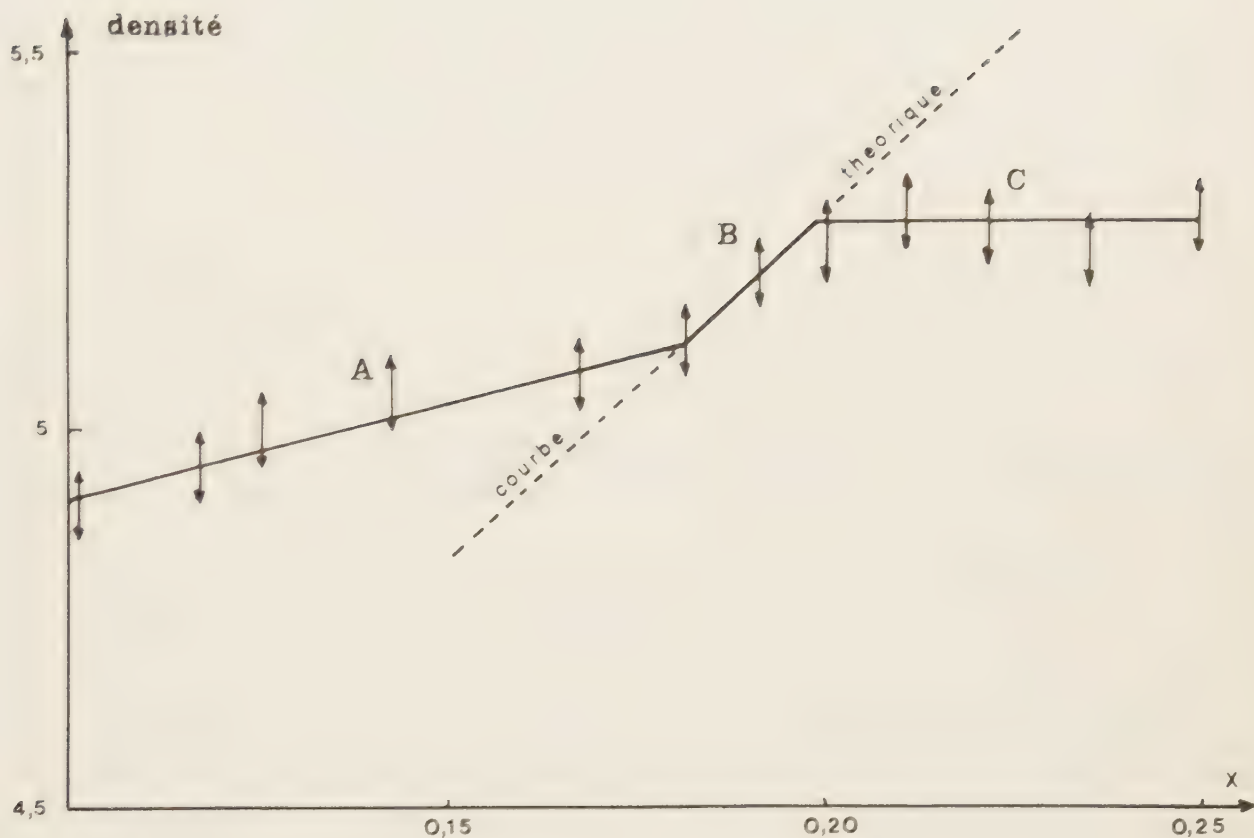


FIG. 8b : $Tl_x (Fe_x Ti_{1-x}) O_2$

Nous n'avons pas observé de variation de ces limites avec la température entre 900 et 1050°C, ni avec le mode de refroidissement. On ne constate pas de variation des paramètres de la maille élémentaire en fonction de x. Les diagrammes de poudre sont donnés en annexe VII. Les domaines d'homogénéité sont très restreints et très semblables pour les hollandites au fer et au magnésium. Nous verrons en fait lors de l'étude de $Tl_x (Mg_{x/2}, Ti_{1-x/2}) O_2$ que ces résultats doivent faire l'objet d'une discussion.

CHAPITRE 4

ETUDE DES PHASES OBTENUES

Nous allons maintenant examiner chacune des phases obtenues en précisant notamment :

- 1 - La couleur, l'action de l'eau et des acides, le mode de mise en solution pour l'analyse chimique.
- 2 - La stabilité thermique : Celle-ci a été déterminée par analyse thermogravimétrique isotherme sous vide statique. Les résultats sont donnés sous forme de graphes indiquant, en fonction du temps, la perte d'oxyde Tl_2O exprimée en pour cent du contenu initial. La nature des diverses phases intermédiaires éventuelles est précisée directement sur chaque courbe.
- 3 - La méthode optimale d'obtention des monocristaux préparés.
- 4 - Les paramètres de la maille élémentaire et le groupe spatial lorsque ils ont pu être déterminés.
- 5 - Les résultats de l'étude structurale lorsque celle-ci a été entreprise:
 - a - Détermination de la structure.
 - b - Description de l'édifice.
 - c - Discussion.

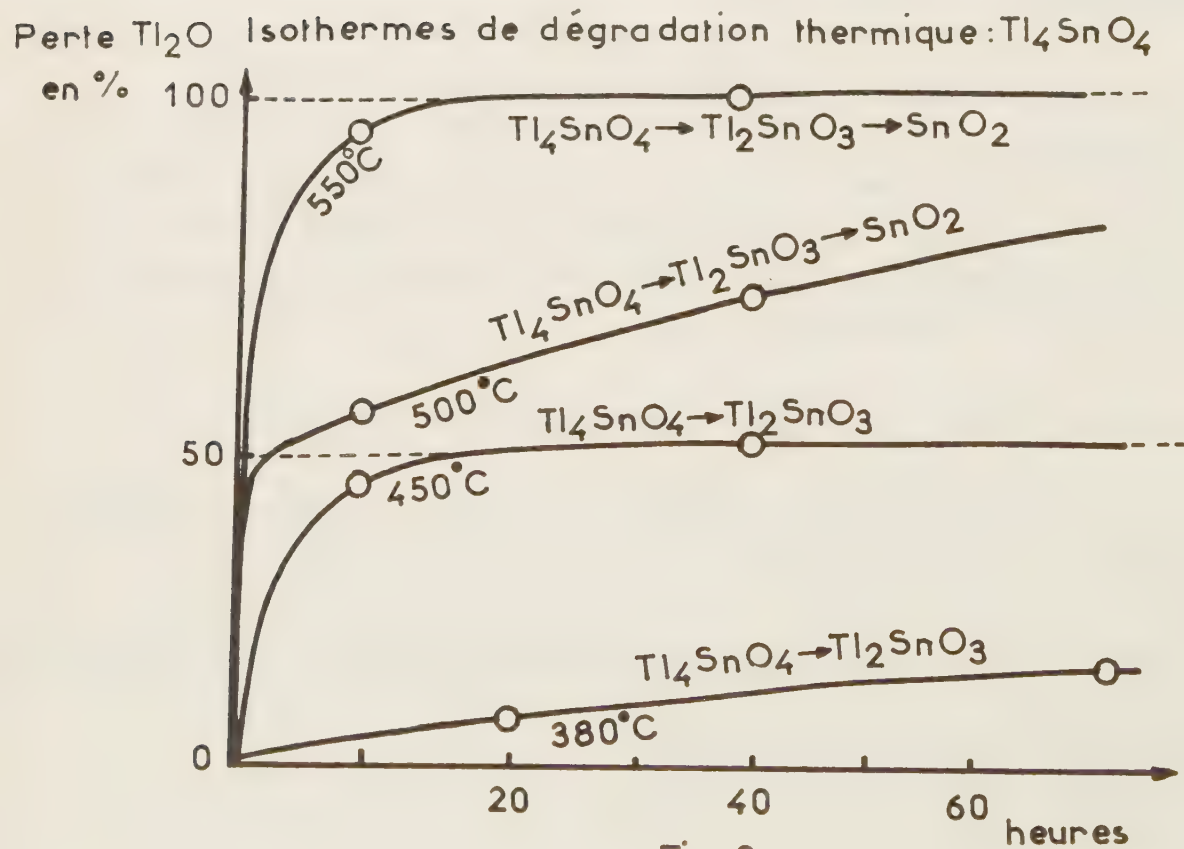
.../...

I - ORTHOSTANNATE Tl_4SnO_4

Tl_4SnO_4 est de couleur rouge sombre. Il n'est que légèrement hygroscopique et se différencie ainsi nettement des phases K_4MO_4 ($M = Ge, Ti, Sn, Zr, Hf$) qui s'altèrent rapidement à l'air (61). Son hydrolyse en milieu aqueux est presque instantanée. La mise en solution pour l'analyse chimique s'effectue en milieu HCl (2N) et à chaud.

1 - Stabilité thermique

La figure 9 traduit les phénomènes observés. La dégradation thermique de Tl_4SnO_4 se manifeste dès $370^\circ C$ environ, elle conduit au métastannate Tl_2SnO_3 qui se dégrade lui-même si la température est supérieure à $460^\circ C$ environ.



.../...

2 - Préparation des monocristaux

Le traitement thermique à 600°C pendant 13 heures d'un mélange 1 SnO₂ pour 2,5 Tl₂CO₃ permet la croissance de monocristaux de Tl₄SnO₄. Ces derniers se présentent sous la forme de cubes légèrement déformés et cassant le plus souvent irrégulièrement. Les dimensions des arêtes peuvent atteindre 1/2 mm.

3 - Etude sur monocristal

a - Maille élémentaire

Tl₄SnO₄ cristallise dans le système triclinique. Les paramètres de la maille élémentaire sont :

$$\begin{array}{ll} a = 13,40 \text{ (1) } \overset{\circ}{\text{\AA}} & \alpha = 89,9 \text{ (1)}^\circ \\ b = 8,18 \text{ (1) } \overset{\circ}{\text{\AA}} & \beta = 74,5 \text{ (1)}^\circ \\ c = 8,30 \text{ (1) } \overset{\circ}{\text{\AA}} & \gamma = 103,45 \text{ (5)}^\circ \end{array}$$

La densité expérimentale ($d_{\text{exp.}} = 9,57$) implique la présence de 5 motifs Tl₄SnO₄ par maille élémentaire ($d_{\text{calc.}} = 9,72$).

b - Groupe spatial

Les tests physiques de piézoélectricité et de doublage de fréquence ne permettent pas de conclure à la non-centrosymétrie (ces tests ont été effectués au CNET de LANNION).

Les groupes spatiaux possibles sont donc P1 et $\bar{P}1$.

4 - Discussion structurale

Une représentation plus commode du réseau est obtenue si l'on considère non plus la maille primitive mais la maille centrée (condition $h' + k' + l' = 2n$ et $Z' = 10$) ayant pour paramètres :

$$\begin{array}{ll} a' = 25,15 \text{ (2) } \overset{\circ}{\text{\AA}} & \alpha = 89,9 \text{ (1)}^\circ \\ b' = 8,18 \text{ (1) } \overset{\circ}{\text{\AA}} & \beta = 92,8 \text{ (1)}^\circ \\ c' = 8,30 \text{ (1) } \overset{\circ}{\text{\AA}} & \gamma = 85,3 \text{ (1)}^\circ \end{array}$$

.../...

Cette maille dérive de la maille primitive selon la relation :

$$\begin{bmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

Les réflexions d'indices $h''k''l''$ entiers tels que

$$\begin{bmatrix} h'' \\ k'' \\ l'' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/5 & 0 & 0 \\ 0 & 3/5 & 1/5 \\ 0 & -1/5 & 3/5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{bmatrix}$$

sont systématiquement les plus intenses. Les réflexions autres d'intensité notable sont en nombre restreint. Le réseau toutes faces centrées obtenu en ne tenant compte que des taches les plus intenses a pour paramètres :

$$\begin{array}{ll} a'' = 5,04 \pm 0,02 \text{ \AA} & \alpha'' = 90,0 \pm 0,2^\circ \\ b'' = 5,18 \pm 0,02 \text{ \AA} & \beta'' = 94,3 \pm 0,2^\circ \\ c'' = 5,24 \pm 0,02 \text{ \AA} & \gamma'' = 86,5 \pm 0,2^\circ \end{array}$$

La maille élémentaire de ce sous-réseau de type F est assimilable à un cube distordu d'arête égale à environ 5,15 Å. Elle contient quatre atomes lourds (Tl et Sn) qui seraient nécessairement situés aux sommets et au centre des faces si l'on ne tenait compte que du sous-réseau et des atomes lourds.

La structure réelle est donc une déformation triclinique d'un réseau de type NaCl lacunaire en anion.

La résolution de cette structure a été tentée par application de la méthode de l'atome lourd. Cette tentative s'est soldée par un échec, examinons-en brièvement les raisons.

L'enregistrement de 6430 réflexions, effectué au diffractomètre automatique, correspondait au domaine $3,5^\circ < \theta < 33^\circ$. Seules ont été conservées 2900 réflexions indépendantes satisfaisant

.../...

à la relation $\frac{\sigma(I)}{I} < 0,25$. L'étude de la fonction de PATTERSON révèle dans la maille primitive la présence de 12 pics ayant chacun leur équivalent par centrosymétrie. Ces pics sont de hauteurs analogues et égales à environ la moitié de celle du pic origine. En ce qui concerne les atomes lourds, la disposition des pseudoatomes est compatible avec l'hypothèse d'une structure NaCl déformée. Cependant chaque pseudoatome dans la maille primitive correspond à la superposition de 25 pics atome lourd - atome lourd d'ordre 1 ; en outre nous devrions observer 1000 pics atome lourd - oxygène ou oxygène - atome lourd, d'ordre 1. Les superpositions de pics rendent très nombreuses les interprétations possibles de la fonction de PATTERSON.

Il est parfois possible de restreindre le nombre des hypothèses de travail au moyen de considérations cristallochimiques. Une méthode d'essai - erreur pourrait alors être employée.

Cependant le cas de Tl_4SnO_4 est défavorable. En effet deux directions de travail sont à retenir a priori :

- a - L'expérience acquise au laboratoire sur les composés du thallium I montre que, lorsque la teneur en cet élément est élevée, sa coordinence est faible ; elle est le plus souvent égale à 3, les coordinences 2, 4 et 5 pouvant également intervenir. Dans tous les cas les atomes d'oxygène liés au thallium sont situés d'un même côté par rapport à celui-ci. Sur cette base on peut penser que Sn^{IV} exerce dans Tl_4SnO_4 la coordinence 6 qui lui est habituelle et que la répartition des lacunes en oxygène ainsi que la déformation du réseau entraînent pour le thallium une faible coordinence. L'édifice dériverait alors directement du type NaCl.
- b - Des travaux récents sur les métallates IV alcalins montrent une évolution de la coordinence du métal au degré d'oxydation IV avec la teneur en alcalin :

Dans le cas des titanates, par exemple, la coordinence 6 est fréquente et se manifeste notamment dans $Na_2Ti_3O_7$ (35) et $Na_2Ti_6O_{13}$ (11). La coordinence du titane, égale à 5 dans

.../...

$K_2Ti_2O_5$ (34), n'est plus qu'égale à 4 dans $K_6Ti_2O_7$ (22). Dans cas des stannates, la coordinence 5 caractérise la structure de K_2SnO_3 (21) et l'étain IV manifeste la coordinence 4 dans K_4SnO_4 (62).

Le phénomène, net dans le cas du sodium et du potassium, ne peut cependant pas être transposé totalement au cas du thallium (nous le verrons en effet lors de l'étude structurale de Tl_2TiO_3 et Tl_2SnO_3) du fait de l'activité stéréochimique de son doublet solitaire.

La détermination de la structure de Tl_4SnO_4 ne sera peut-être possible que par la mise en oeuvre de méthodes directes. Il est intéressant de noter qu'un problème structural analogue est posé par la structure de Tl_3BiO_3 (63) dont le réseau est cubique : le sous réseau est de type F et il a pour paramètre $a' = 5,19 \text{ \AA}$.

II - METATITANATE Tl_2TiO_3

Tl_2TiO_3 est de couleur jaunâtre. A froid il est insensible à l'action de l'eau, mais rapidement hydrolysé par les solutions étendues d'acides. La mise en solution peut s'effectuer à chaud en milieu HCl (2N).

1 - Stabilité thermique, température de fusion

La dégradation thermique de Tl_2TiO_3 (figure 10) se manifeste dès 300°C environ

Sur la figure 10 on remarque que la phase intermédiaire dititanate n'est observée que si la température est supérieure à 430°C environ.

.../...

Isothermes de dégradation thermique du Métatitanate

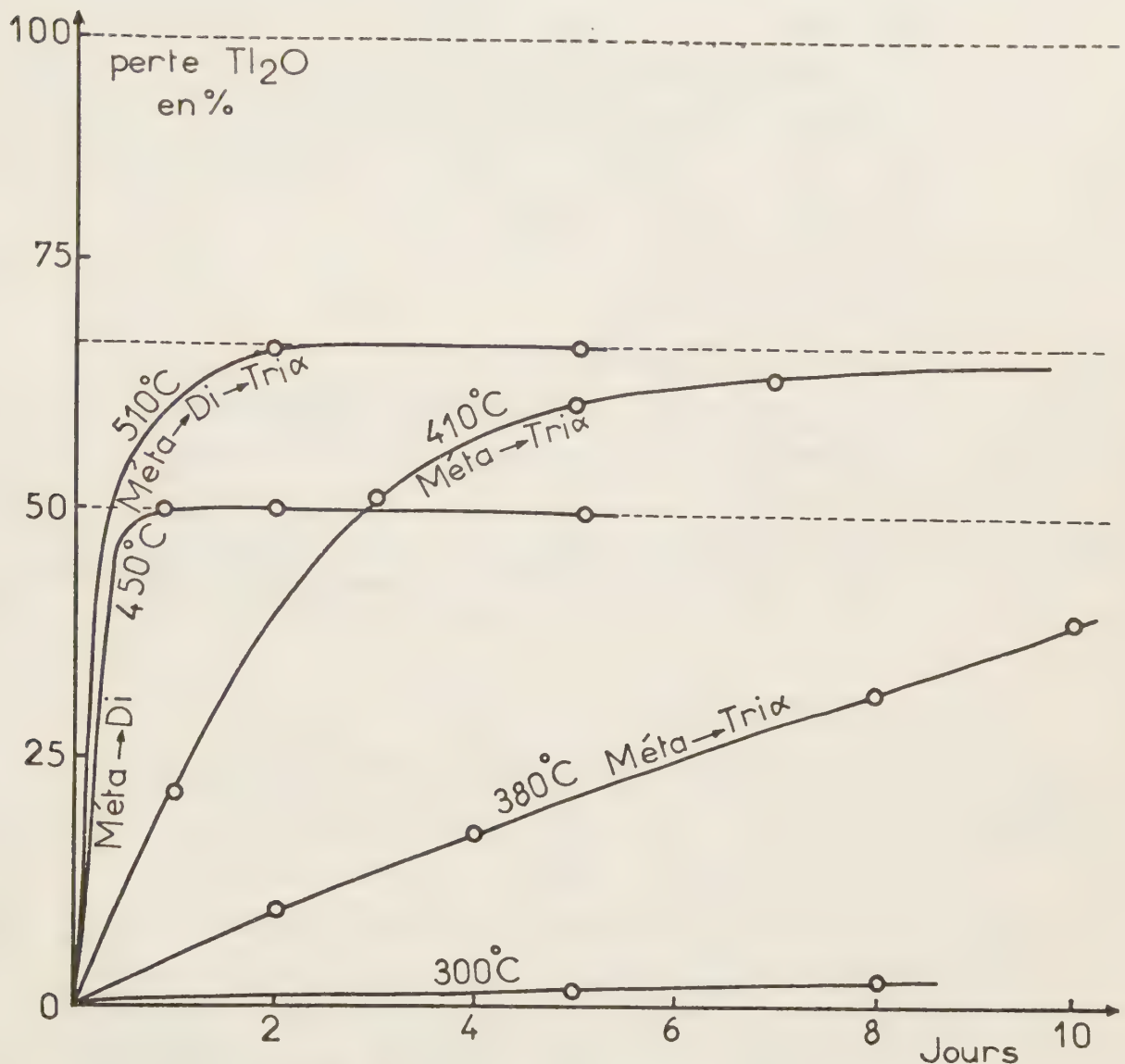


FIGURE 10

A température supérieure à 600°C la dégradation thermique est rapide. Lorsque la dégradation est effectuée sous atmosphère d'azote, le phénomène est beaucoup plus lent. Il a ainsi été possible de déterminer par A.T.D. la température de fusion de Ti_2TiO_3 : $635 \pm 2^\circ C$ (l'appareil est un microanalyseur B.D.L., M3).

2 - Préparation des monocristaux

Le traitement thermique pendant 10 heures à 620°C d'un mélange de 2 Ti_2CO_3 pour 1 TiO_2 permet d'obtenir des monocristaux

.../...

bien développés. Ces cristaux de métatitanate de thallium, de couleur jaune-brun, ont la forme d'aiguilles ou de plaquettes pouvant atteindre 4 cm de longueur. Les deux autres dimensions sont alors de l'ordre du demi millimètre. Les cristaux ont un bon état de cristallisation mais ils se clivent très aisément en aiguilles plus fines dès qu'ils sont soumis à une contrainte.

3 - Etude sur monocristal

a - Maille élémentaire

La symétrie est orthorhombique. Les paramètres de la maille élémentaire

$$a = 12,405 (5) \text{ \AA}, \quad b = 9,615 (5) \text{ \AA}, \quad c = 3,752 (2) \text{ \AA}$$

et la densité expérimentale, $d_{\text{exp.}} = 7,46$, impliquent la présence de 4 motifs Tl_2TiO_3 par maille élémentaire ($d_{\text{calc.}} = 7,51$).

b - Groupe spatial

Les conditions d'existence observées :

$$h \ 0 \ l : h = 2n$$

$$0 \ k \ l : k+l = 2n$$

sont compatibles avec les groupes spatiaux : $\text{Pna}2_1$ (C_{2v}^9) et Pnam (D_{2h}^{16}).

Les tests de piézoélectricité et de doublage de fréquence ne permettent pas de conclure à la non-centrosymétrie.

4 - Etude structurale

a - Détermination de la structure

- Mesure des intensités

Les dimensions en microns du cristal étudié sont indiquées sur la figure 11, de même que les indices de ses faces.

.../...

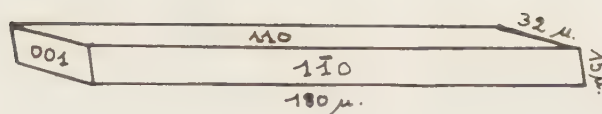


FIGURE 11

Dans un demi espace, 4750 réflexions ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique dans un domaine : $3,5^\circ < \theta < 35^\circ$. Les 444 réflexions indépendantes satisfaisant au critère $\frac{\sigma(I)}{I} < 0,25$ ont été conservées. En raison de la faible taille du cristal et des résultats satisfaisants obtenus le phénomène d'absorption a été négligé.

- Position des atomes

La figure 12 représente les sections de la fonction de PATTERSON à $z = 0$ (a) et $z = \frac{1}{2}$ (b). Tous les pics d'intensité significative ont leur centre en $z = 0$ ou $\frac{1}{2}$, nous avons donc retenu dans un premier temps le groupe spatial Pnam.

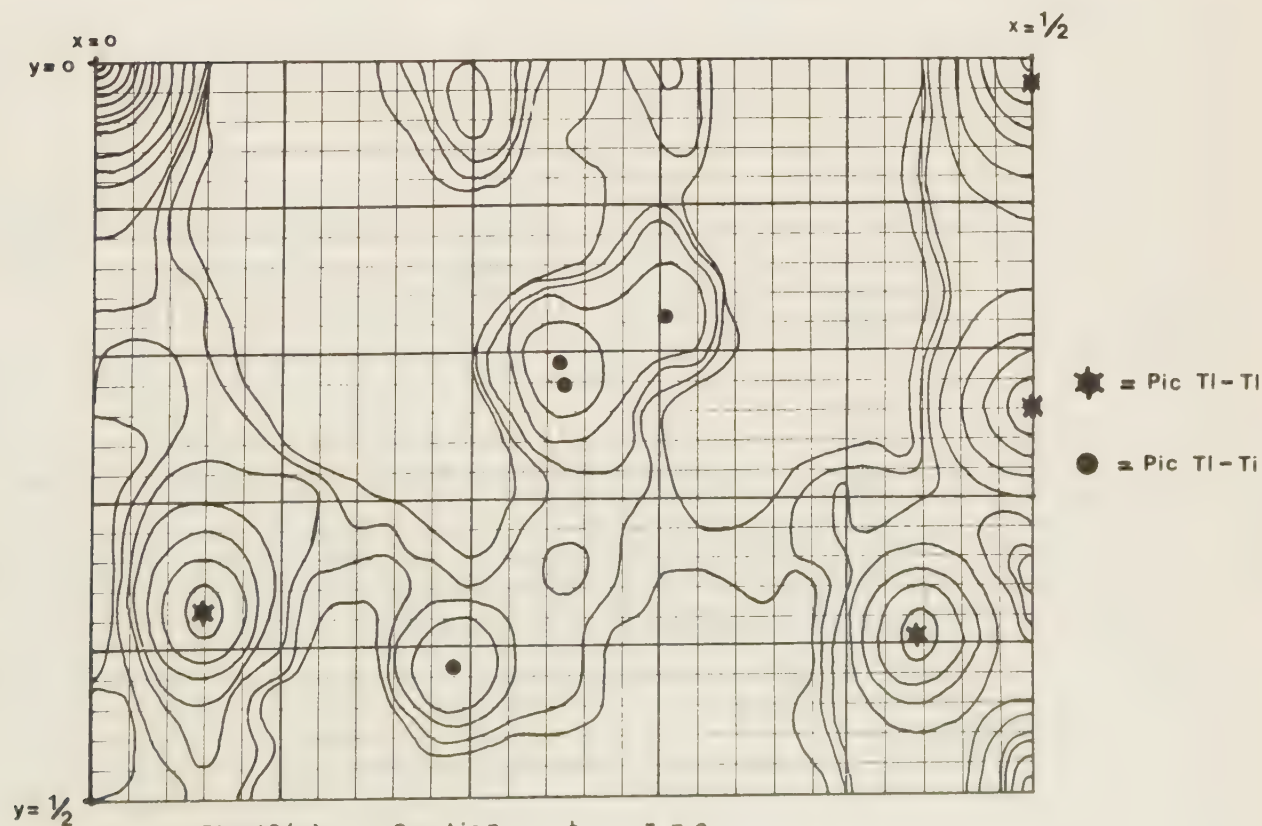


Fig.12(a) : Section à $z = 0$

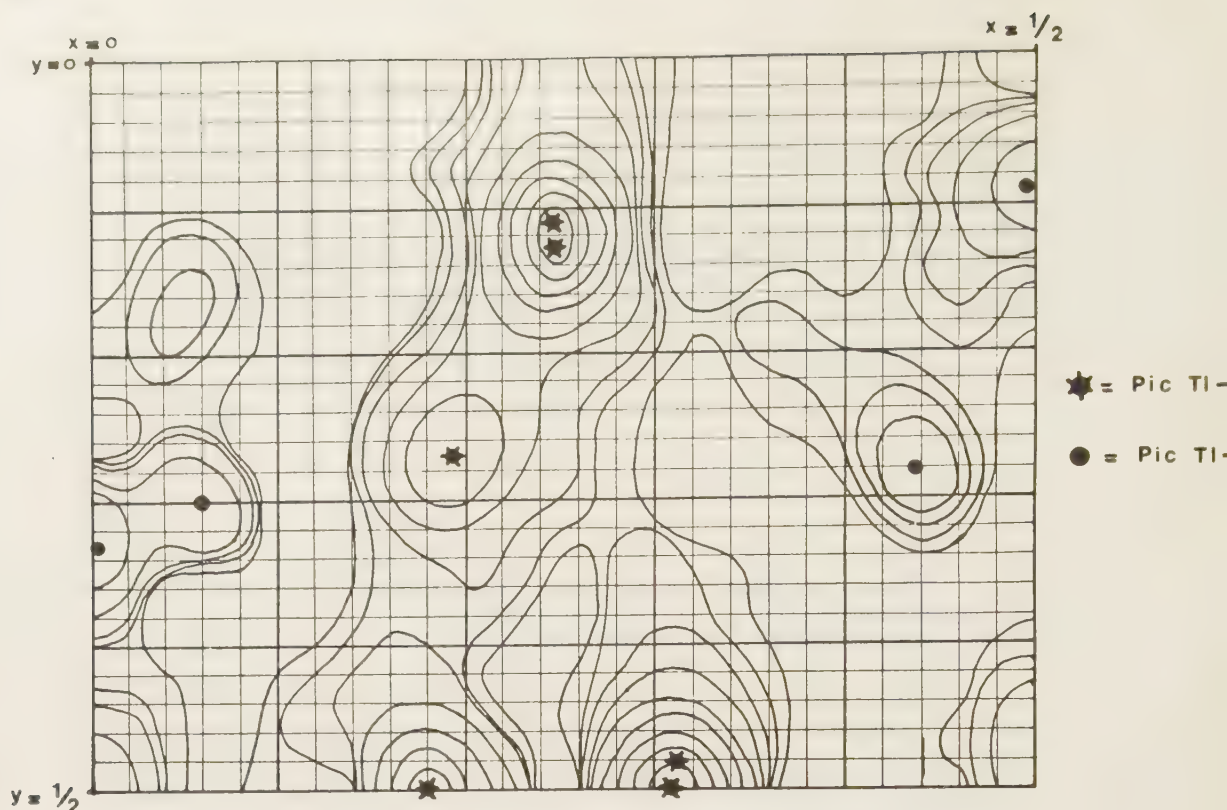


Fig. 12 (b) : Section à $z = \frac{1}{2}$

L'interprétation de la fonction de PATTERSON puis l'examen d'une fonction de FOURIER - différence ont permis de localiser tous les atomes dans la maille élémentaire.

- Affinement

L'affinement des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope conduit aux facteurs de reliabilité:

$$R = 0,077$$

$$R_W = 0,093$$

A ce stade ont été introduits comme paramètres supplémentaires les facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes de thallium. Les valeurs obtenues sont :

$$R = 0,063$$

et

$$R_W = 0,079$$

Le test de HAMILTON (64) montre que l'introduction de ces nouveaux paramètres est significative à un seuil de probabilité inférieur à 0,005. Les valeurs relativement élevées de R et R_W peuvent être imputées à un léger phénomène d'absorption. Nous avons testé, dans le groupe spatial $Pna2_1$, l'effet de faibles déformations

.../...

non centrosymétriques de la structure obtenue : Les atomes reviennent en position centrosymétrique, ou bien oscillent de part et d'autre de telles positions sans que les facteurs R et R_W ne s'abaissent. La structure doit donc être considérée comme centrosymétrique.

Les valeurs des facteurs de structure observés et calculés figurent en annexe VIII.

- Résultats

Les coordonnées relatives et les facteurs d'agitation thermique figurent au tableau II : lorsque le paramètre est affiné l'écart type portant sur le dernier chiffre figure entre parenthèses. B_{eq} représente la valeur isotrope B qui correspond au tenseur β_{ij} d'anisotropie.

tome	x	y	z	B ou B_{eq} ($\text{\AA}^2$)	$\beta_{11} \cdot 10^3$	$\beta_{22} \cdot 10^3$	$\beta_{33} \cdot 10^3$	$\beta_{12} \cdot 10^3$
Tl 1	0,0957 (2)	0,1318 (2)	1/4	1,40	2,1(1)	4,6(2)	21,4(14)	-0,6(2)
Tl 2	0,3439 (2)	0,2592 (3)	3/4	1,47	1,8(1)	4,9(3)	27,0(15)	-0,2(1)
Ti	0,0956 (8)	0,4576 (8)	3/4	0,7(1)				
O 1	0,151 (3)	0,285 (4)	3/4	1,3(6)				
O 2	0,301 (3)	0,085 (4)	1/4	0,8(5)				
O 3	0,051 (3)	0,453 (3)	1/4	0,8(5)				

TABLEAU II - Paramètres atomiques de $Tl_2 Ti O_3$. Tous les atomes sont en position 4c du groupe spatial Pnam.

.../...

Tous les atomes sont en position 4c du groupe spatial
Pnam : $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$. Le facteur d'agitation thermique anisotrope s'écrit :

$$\exp \left[-(h^2 \beta_{11} + k^2 \beta_{22} + l^2 \beta_{33} + 2 hk \beta_{12}) \right]$$

Le tableau III permet d'expliciter l'agitation thermique des atomes de thallium.

Atome	Amplitude quadratique moyenne ($\text{\AA}^2$)	Cosinus directeurs par rapport à		
		$\vec{a}$	$\vec{b}$	$\vec{c}$
Tl1	0,025	-0,55	0,84	0
	0,015	0	0	1
	0,014	0,84	0,55	0
Tl2	0,024	-0,17	0,98	0
	0,019	0	0	1
	0,014	0,98	0,17	0

TABLEAU III - Agitation thermique anisotrope.

b - Description de la structure

Les figures 13(a) et 13(b) représentent la projection de la structure suivant $[001]$. Le tableau IV indique les principaux angles et distances interatomiques.

Le polyèdre de coordination du titane est une bipyramide trigonale distordue. Les bipyramides TiO_5 s'associent par mise en commun d'arêtes et de sommets pour former des doubles files $[\text{TiO}_3]_n$ parallèles à l'axe c. Dans une double file (figure 14) deux bipyramides associant une arête se déduisent l'une de l'autre par un axe hélicoïdal 2_1 . La déformation du polyèdre est une conséquence de la répulsion titane - titane et les distances titane - oxygène sont comprises entre 1,77 et 2,02 $\text{\AA}$.

.../...

-  $z = 3/4$
 $z = 1/4$
 Thallium
 Oxygène
 Titane

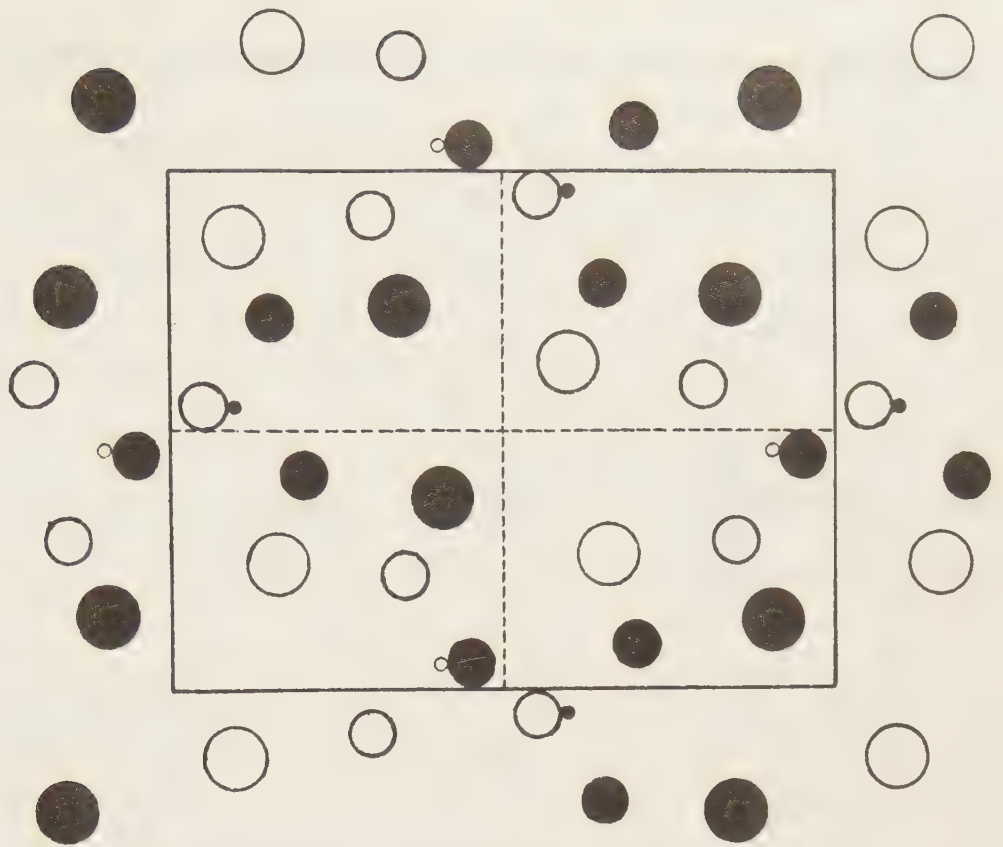


Fig. 13(a) : Tl_2TiO_3

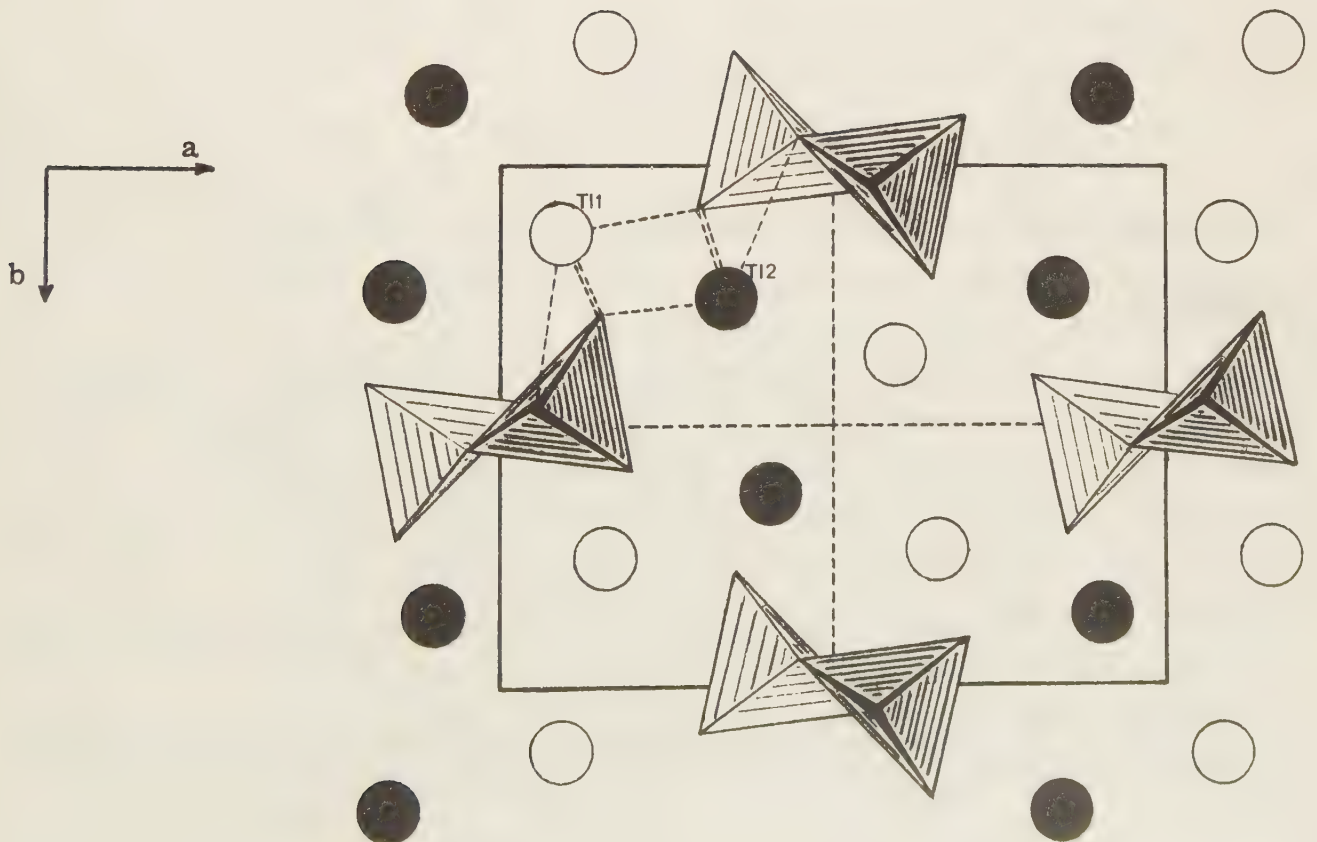


Fig. 13(b) : Tl_2TiO_3

Distances ^b (Å)		Angles ^b (degrés)	
Tl 1 - O 1 ^c	2,48 (2)	O 1 - Tl 1 - O 1 (3)	98,3 (9)
Tl 1 - O 2	2,59 (3)	O 1 - Tl 1 - O 2	80,3 (8)
Tl 1 - O 3	3,13 (3)		
Tl 2 - O 1	2,41 (4)	O 2 - Tl 2 - O 2 (3)	93,6 (8)
Tl 2 - O 2 ^c	2,57 (2)	O 2 - Tl 2 - O 1	82,1 (8)
Tl 2 - O 3 (2)	3,22 (3)		
Ti - O 3 ^c	1,95 (1)	O 3 - Ti - O 1	95 (1)
Ti - O 1	1,80 (4)	O 3 - Ti - O 2 (1)	103 (1)
Ti - O 2 (1)	1,77 (4)	O 3 - Ti - O 3 (4)	76 (1)
Ti - O 3 (4)	2,02 (4)	O 1 - Ti - O 2 (1)	111 (1)
O 3 - O 1	2,77 (4)	O 1 - Ti - O 3 (4)	138 (1)
O 3 - O 2 (1)	2,91 (4)	O 2 (1) - Ti - O 3 (4)	111 (1)
O 3 - O 3 (4)	2,45 (4)		
O 1 - O 2 (1)	2,94 (5)		
O 1 - O 3 (4)	3,57 (5)		
O 2 (1) - O 3 (4)	3,13 (5)		

TABLEAU IV - Distances et angles interatomiques ^a dans Tl_2TiO_3 .

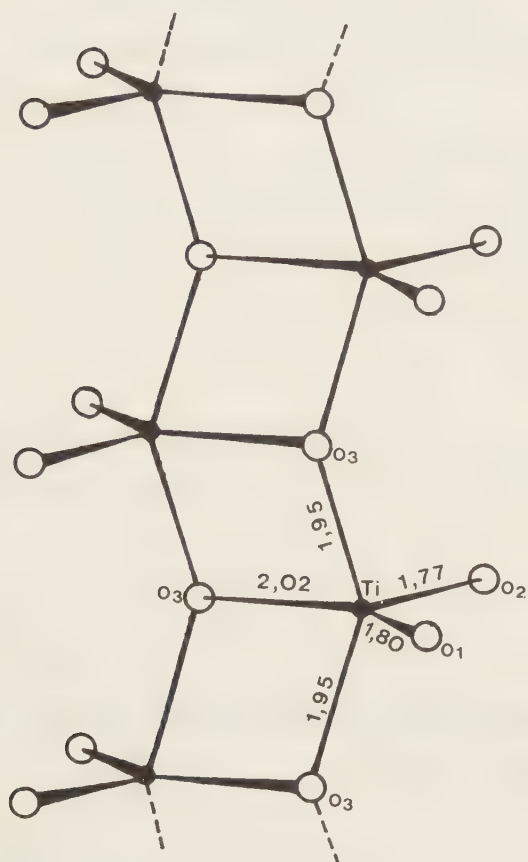
^a Le nom des atomes est éventuellement suivi d'un indice entre parenthèses qui traduit, à partir des coordonnées xyz du Tableau II, les positions équivalentes selon :

$$(1) = (\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z), (2) = (\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}), \\ (3) = (x, y, z+1), (4) = (\bar{x}, 1 - y, \bar{z}).$$

^b L'écart type portant sur le dernier chiffre figure entre parenthèses.

^c Cette distance intervient deux fois dans l'environnement du métal.

Double file $[\text{Ti O}_3]_n$



Environnement du Thallium

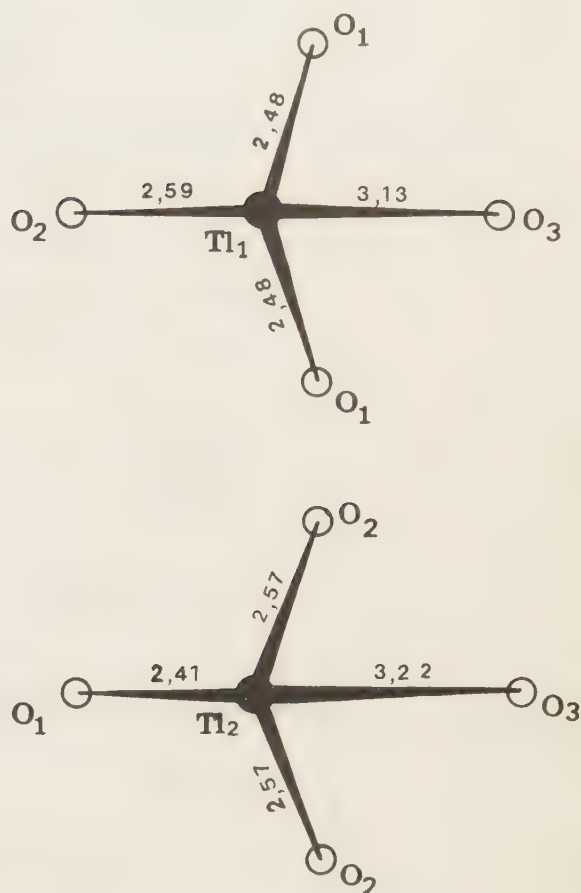


FIGURE 14

Les atomes de thallium relient ces doubles files entre elles par l'intermédiaire de courtes liaisons thallium - oxygène. Chaque thallium a trois très proches voisins appartenant à deux doubles files différentes, les distances Tl-O étant comprises entre 2,41 et 2,59 Å. Le thallium exerce une liaison plus lâche avec un quatrième atome d'oxygène, la distance Tl-O étant alors de 3,13 Å pour Tl1 et 3,22 Å pour Tl2. La figure 14 représente l'environnement oxygéné de Tl1 et Tl2 : Dans les deux cas les quatre atomes d'oxygène sont situés d'un même côté par rapport au thallium, ce qui indique que les doublets solitaires des atomes de thallium I jouent un rôle stéréochimique dans la structure ; ils se rassemblent dans les tunnels parallèles à l'axe c.

.../...

c - Discussion

Ti_2TiO_3 emprunte certains éléments structuraux à $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ (34). En effet les doubles files de bipyramides trigonales, qui sont isolées dans Ti_2TiO_3 , mettent en commun des sommets pour former des couches $[\text{Ti}_2\text{O}_5]_n$ dans le dititanate. La coordinence 5, généralement rare, est cependant assez fréquente dans le cas des composés oxygénés du vanadium (65) (66) (67). Il est intéressant de remarquer que le métavanadate hydraté $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (67) contient des doubles files de bipyramides trigonales analogues à celles mises en évidence dans Ti_2TiO_3 .

Le tableau V résume les informations sur les distances titane oxygène dans cinq structures où le titane exerce la coordinence

Composé	Distances extrêmes Ti-O (Å)		Distance moyenne Ti-O (Å)	Polyèdre de coordination
Ti_2TiO_3	1,77	2,02	1,90	bipyramide trigonale
$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ (34)	1,57	2,00	1,85	bipyramide trigonale
La_2TiO_5 (68)	1,74	2,03	1,93	bipyramide trigonale
$\text{Ba}_2\text{TiO}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ (69)	1,66	2,00	1,93	pyramide à base carrée
Y_2TiO_5 (70)	1,78	1,94	1,89	pyramide à base carrée

TABLEAU V - Distances titane - oxygène.

.../...

Les très courtes distances thallium - oxygène observées sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans les composés oxygénés du thallium dans lesquels le doublet solitaire joue un rôle stéréochimique.

Nous verrons lors de l'étude de la structure de Tl_2SnO_3 que la coordinence 5 de Sn^{IV} n'est pas observée bien que cette phase présente de grandes analogies structurales avec Tl_2TiO_3 .

III - METASTANNATE Tl_2SnO_3

Le métastannate de thallium est de couleur rouge sombre. Son comportement vis à vis des milieux aqueux le rapproche davantage de Tl_4SnO_4 que de Tl_2TiO_3 : hydrolyse à température ordinaire par l'eau et les acides, légère hygroscopicité, dissolution à chaud en milieu HCl (2N).

1 - Stabilité thermique

La dégradation thermique de Tl_2SnO_3 se manifeste dès 480°C environ, elle conduit à l'oxyde SnO_2 (figure 15).

2 - Préparation de monocristaux

Le traitement thermique à 650°C pendant 15 heures d'un mélange de 1 SnO_2 pour 2,5 Tl_2CO_3 permet l'obtention de monocristaux rouge-sombre de Tl_2SnO_3 . Les mieux cristallisés d'entre eux se présentent sous la forme d'aiguilles dont la longueur peut atteindre 2 mm. Ils se clivent très aisément en aiguilles de plus en plus fines. Leur état de cristallisation est généralement médiocre.

.../...

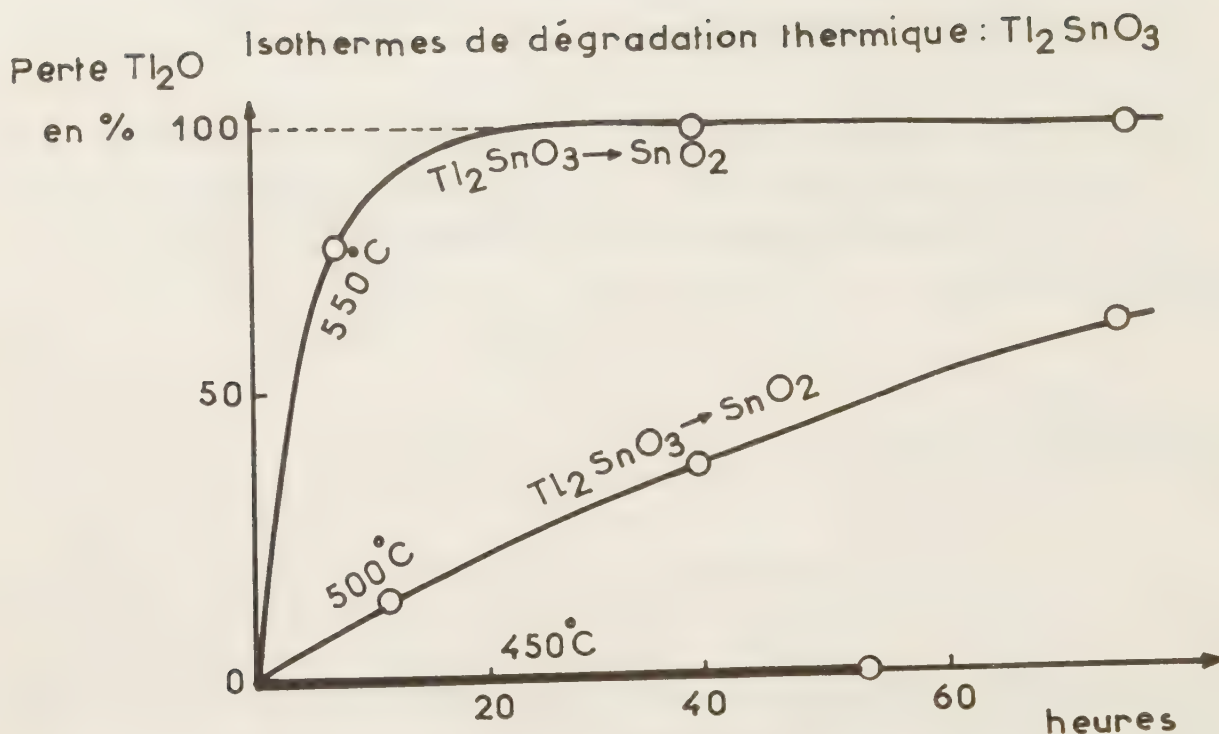


Fig.15

3 - Etude sur monocristal

a - Maille élémentaire

Tl_2SnO_3 cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres de la maille élémentaire $a = 10,201(4) \text{ \AA}$, $b = 12,428(5) \text{ \AA}$ et $c = 3,227(1) \text{ \AA}$ et la densité mesurée, $d_m = 9,18$, impliquent la présence de 4 motifs Tl_2SnO_3 par maille élémentaire ($d_{\text{calc}} = 9,3$).

b - Groupe spatial

Les conditions d'existence observées :

.../...

$$h \ 0 \ l : \quad h = 2n$$

$$0 \ k \ l : \quad k + l = 2n$$

sont compatibles avec les groupes spatiaux : $Pna2_1 (C_{2v}^9)$ et $Pnam (D_{2h}^{16})$. Les tests de piezoélectricité et de doublage de fréquence ne permettent pas de conclure à la non-centrosymétrie.

4 - Etude structurale

a - Détermination de la structure

- Mesure des intensités

Un cristal ayant sensiblement la forme d'un prisme droit de section carrée, allongé selon l'axe c, et de dimensions 0,012 x 0,002 x 0,002 (cm) a été utilisé. Il a permis l'enregistrement des intensités par un diffractomètre automatique. 3110 réflexions ont été mesurées, avec utilisation d'un balayage $\theta - 2\theta$, dans un demi espace restreint au domaine : $3,5^\circ < \theta < 33^\circ$.

364 réflexions indépendantes satisfaisant au critère $\frac{\sigma(I)}{I} < 0,25$ ont été retenues.

Si la forme du cristal employé est assimilée à celle d'un cylindre de rayon R, la valeur μR correspondante est égale à 1 et le phénomène d'absorption a été négligé.

- Position des atomes

L'interprétation de la fonction de PATTERSON (figure 16) puis le calcul d'une fonction différence tridimensionnelle ont permis de localiser sans ambiguïté tous les atomes dans la maille élémentaire dans les positions 4c du groupe spatial Pnam.

- Affinement

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope conduit aux facteurs de reliabilité :

$$R = 0,090 \quad , \quad R_W = 0,110$$

.../...

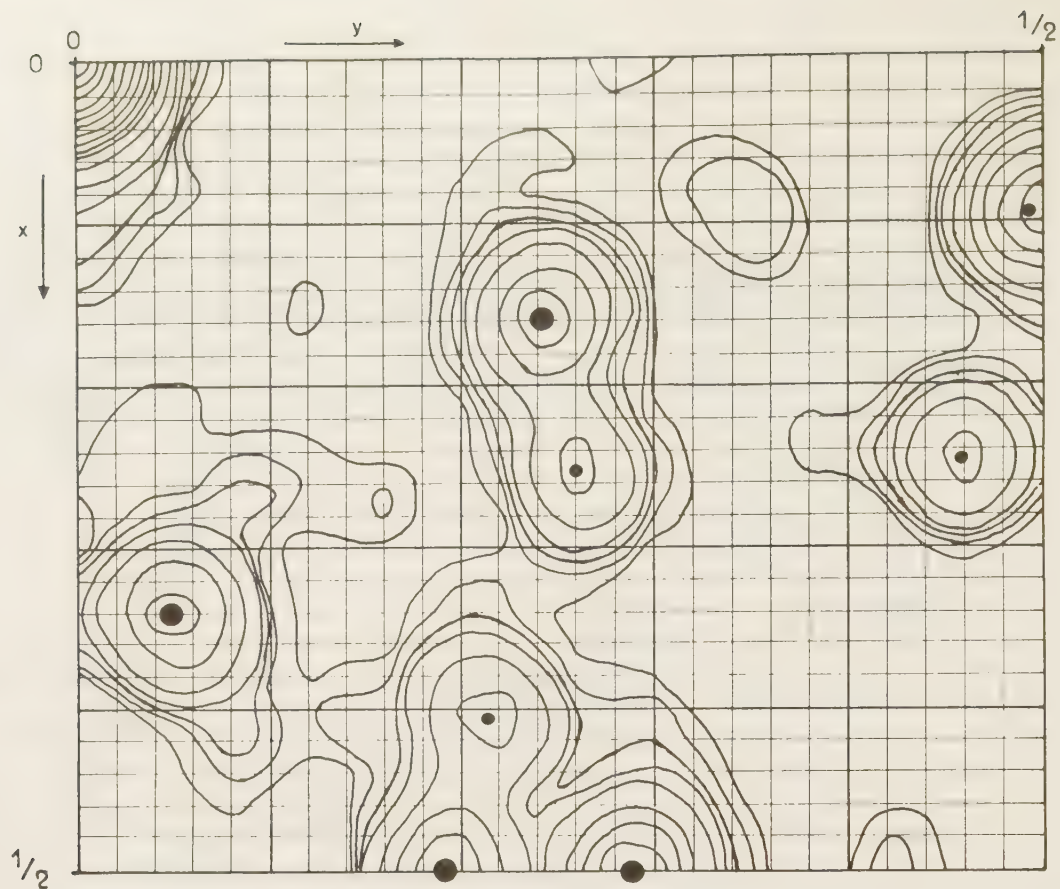


Fig. 16 (a) : Section à $z = 0$

● : Pic TI-TI

● : Pic TI-Sn

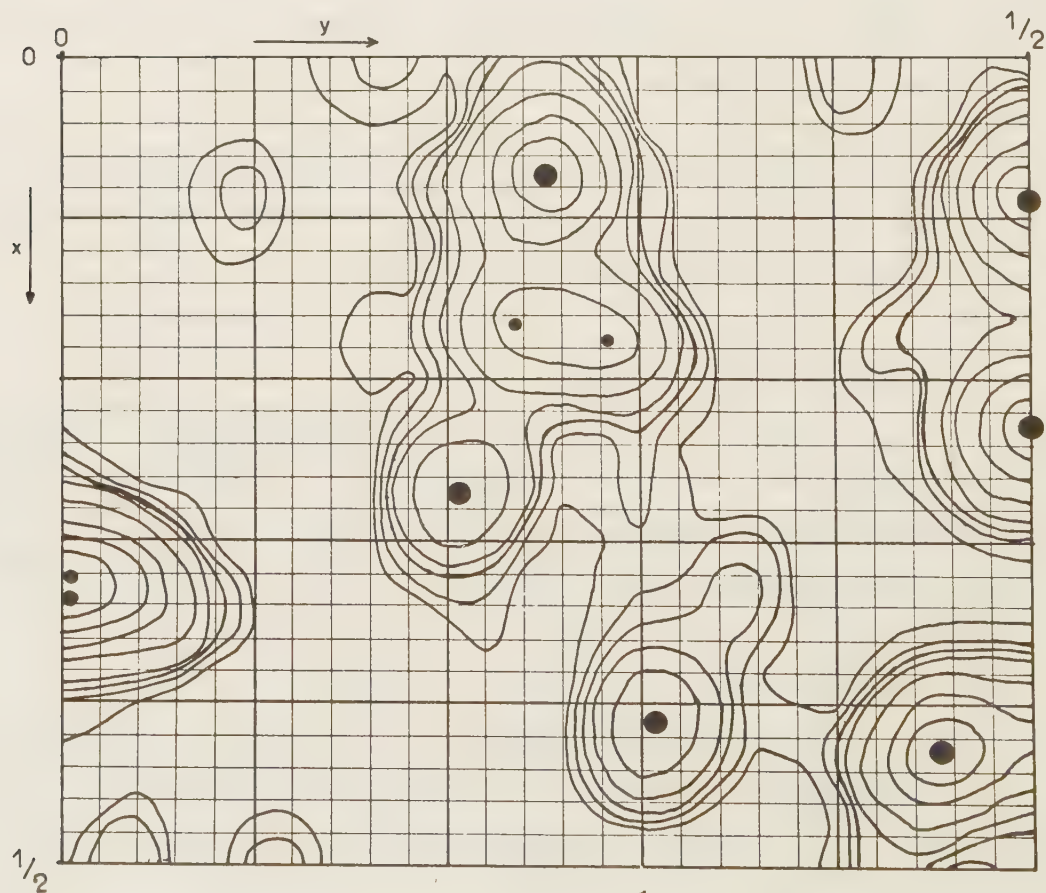


Fig. 16 (b) : Section à $z = \frac{1}{2}$

A ce stade l'introduction comme paramètres supplémentaires des facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes de thallium et d'étain conduit aux valeurs

$R = 0,056 \quad , \quad R_w = 0,070$

Le test de HAMILTON (64) montre que l'introduction de ces nouveaux paramètres est significative à un seuil de probabilité inférieur à 0,005.

Les coordonnées relatives et les facteurs d'agitation thermique sont donnés au tableau VI . Le tableau figurant en annexe IX permet de comparer les facteurs de structure observés et calculés.

Nous avons testé dans le groupe $Pna2_1$ l'effet de faibles déformations non centrosymétriques de la structure obtenue. Les atomes ne s'écartent que très peu de leur position primitive sans que les valeurs des facteurs de reliabilité ne s'abaissent. La structure doit donc être considérée comme centrosymétrique.

atome	x	y	z	$B \text{ ou } B_{eq} (\text{\AA}^2)$	$\beta_{11} \cdot 10^3$	$\beta_{22} \cdot 10^3$	$\beta_{33} \cdot 10^3$	$\beta_{12} \cdot 10^3$
Tl1	0,1339 (3)	0,1034 (2)	1/4	1,45	4,8 (3)	2,8(1)	16(2)	-1,0(2)
Tl2	0,2930 (3)	0,3471 (2)	1/4	1,35	5,0 (3)	2,2(1)	15(2)	-0,3(2)
Sn	0,4598 (4)	0,1105 (3)	3/4	0,85	2,8 (4)	1,2(2)	14(3)	0,2(2)
O 1	0,393 (3)	0,008 (3)	1/4	0,3(5)				
O 2	0,046 (4)	0,308 (3)	1/4	0,6(6)				
O 3	0,286 (4)	0,191 (3)	3/4	0,8(6)				

TABLEAU VI - Paramètres atomiques de Tl_2SnO_3 (atomes en positions 4c, groupe spatial $Pnam$).

.../...

Tl_2SnO_3
Projection de la structure suivant $\vec{c}$

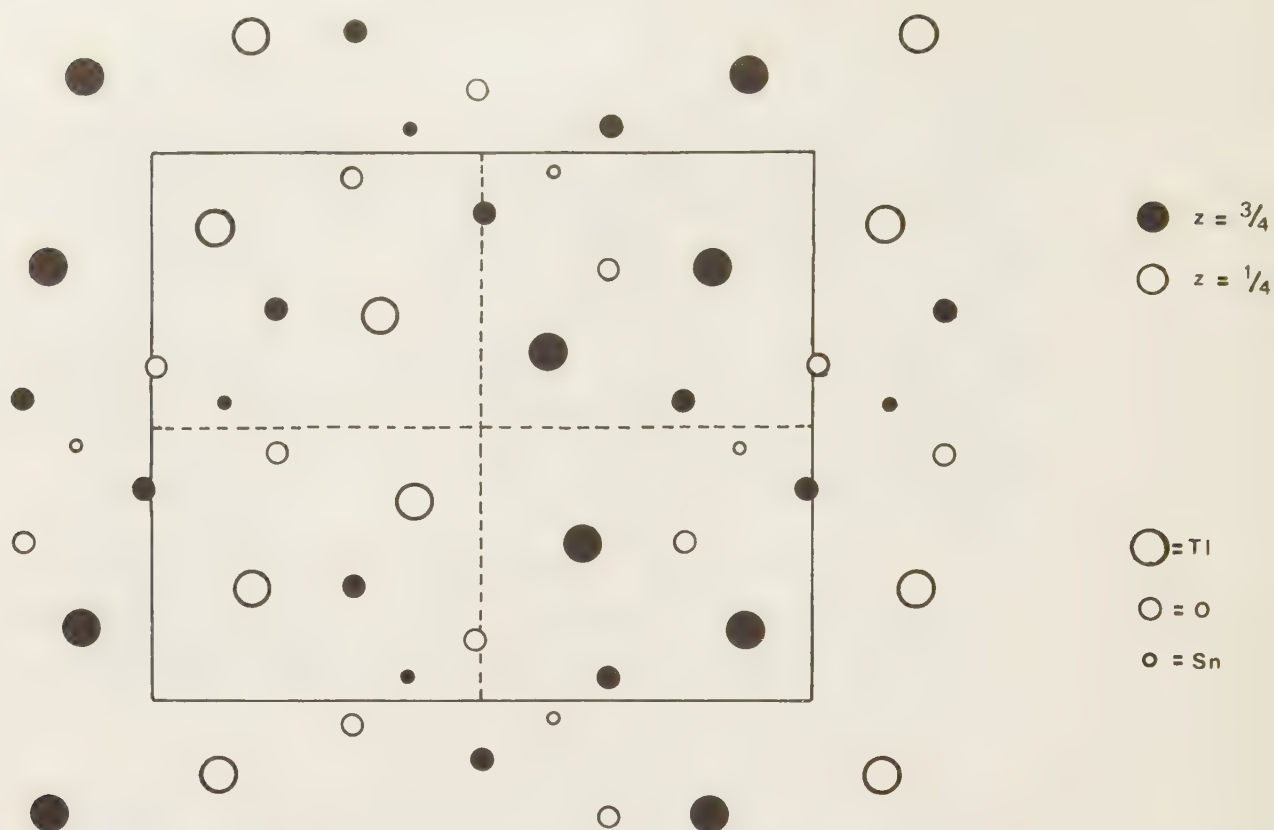


Fig. 17(a)

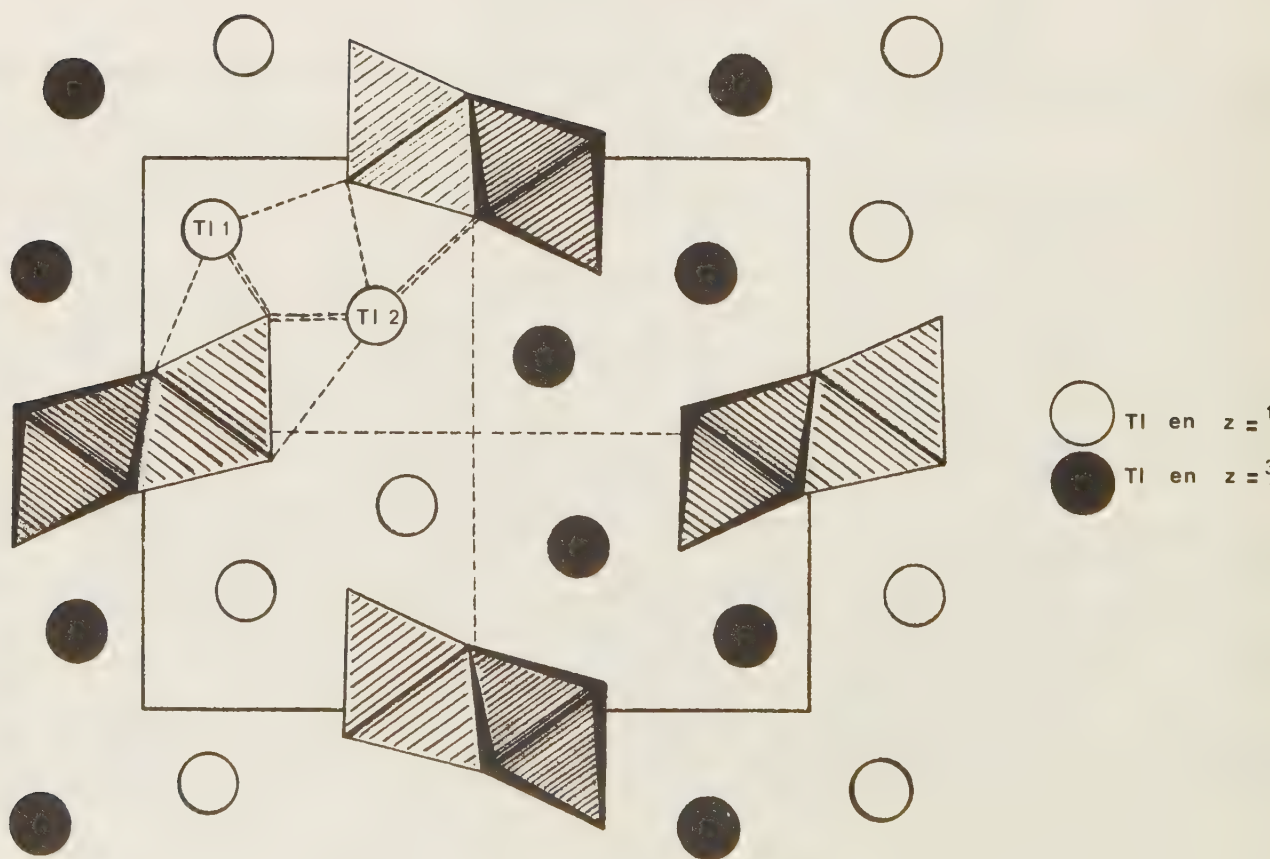
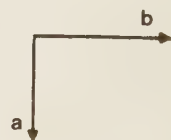


Fig. 17(b)

Le tableau VII permet d'expliciter l'agitation thermique des atomes de thallium et d'étain.

Atome	Amplitude quadratique moyenne (Å ²)	Cosinus directeurs par rapport à		
		$\vec{a}$	$\vec{b}$	$\vec{c}$
Tl1	0,030	0,79	- 0,62	0
	0,017	0,62	0,79	0
	0,008	0	0	1
Tl2	0,027	0,99	- 0,17	0
	0,017	0,17	0,99	0
	0,008	0	0	1
Sn	0,015	0,99	0,16	0
	0,009	- 0,16	0,99	0
	0,008	0	0	1

TABLEAU VII - Ellipsoïdes de vibration.

b - Description de la structure

Les figures 17 (a) et 17 (b) représentent la projection de la structure selon [001]. Le tableau VIII indique les principaux angles et distances interatomiques.

Le polyèdre de coordination de l'étain est un octaèdre SnO₆ peu distordu. La déformation est une conséquence de la répulsion étain - étain ; les distances étain - oxygène sont comprises entre 2,04 et 2,17 Å avec une valeur moyenne égale à 2,11 Å. Les octaèdres s'associent par mise en commun d'arêtes pour former des doubles files $\left[\text{SnO}_3 \right]_n$ (figure 18).

Chaque atome de thallium est très proche de trois atomes d'oxygène appartenant à deux doubles files différentes,

.../...

Distances ^b (Å)		Angles ^b (degrés)	
Tl1 - 01	2,89 (3)	01 - Tl1 - 03	67
Tl1 - 02	2,70 (4)	02 - Tl1 - 03	78
Tl1 - 03 ^c	2,49 (3)	03 - Tl1 - 03 ₁	81
		01 - Tl1 - 02	134
Tl2 - 03 ^c	2,53 (3)	02 - Tl2 - 02	80
Tl2 - 02	2,56 (4)	03 - Tl2 - 03 ₁	80
Tl2 - 01 ₃ ^c	3,19 (3)		
Tl2 - 02 ₂	3,22 (4)		
Sn - 01 ^c	2,17 (2)	03 - Sn - 01	91
Sn - 02 ₂ ^c	2,10 (2)	03 - Sn - 02 ₂	97
Sn - 03	2,04 (4)	01 ₅ - Sn - 01	79
Sn - 01 ₅	2,11 (3)	01 ₅ - Sn - 02 ₂	92
		01 - Sn - 01 ₁	96
		01 - Sn - 02 ₂	81
		02 ₂ - Sn - 02 ₄	101

^a Le nom des atomes est éventuellement suivi d'un indice qui traduit, à partir des coordonnées xyz du tableau VI, les positions équivalentes :
1 = (x,y,z+1) ; 2 = (x+ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ -y,z) ; 3 = ($\frac{1}{2}$ -x, $\frac{1}{2}$ +y, $\frac{1}{2}$ +z) ; 4 = ($\frac{1}{2}$ +x, $\frac{1}{2}$ -y,z+1)
5 = (1-x, $\bar{y}$, $\frac{1}{2}$ +x).

^b L'écart type portant sur le dernier chiffre figure entre parenthèses.
Dans le cas des angles, l'écart type maximal est de 1°.

^c Cette distance intervient deux fois dans l'environnement du métal.

TABLEAU VIII - Distances et angles interatomiques^a dans Tl₂SnO₃.

ASSOCIATION DES OCTAEDRES SnO_6

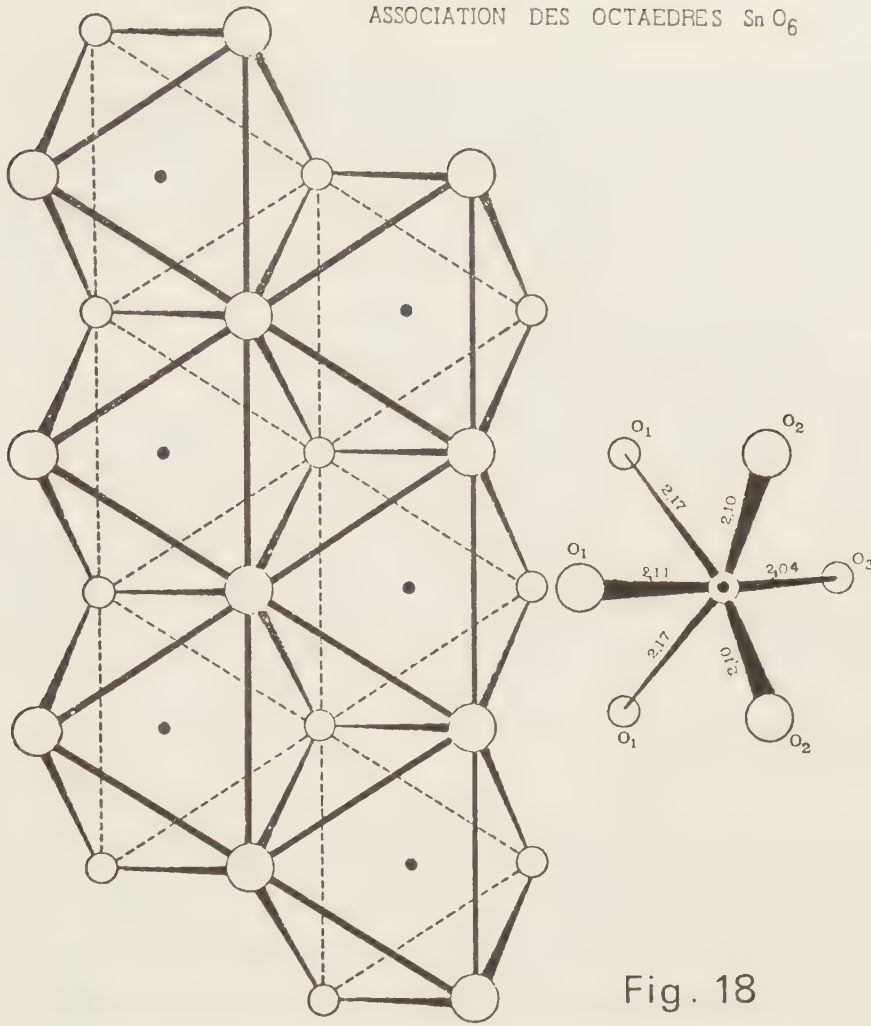


Fig. 18

ENVIRONNEMENT DU THALLIUM

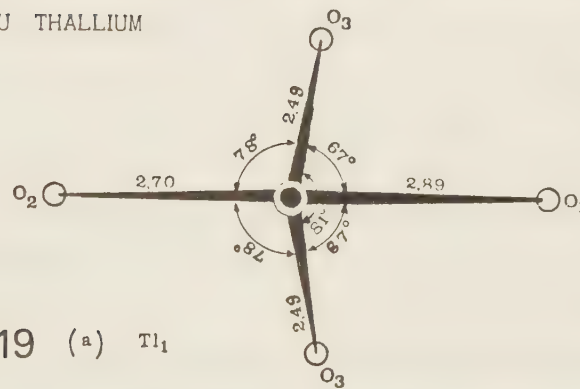


Fig. 19 (a) Tl₁

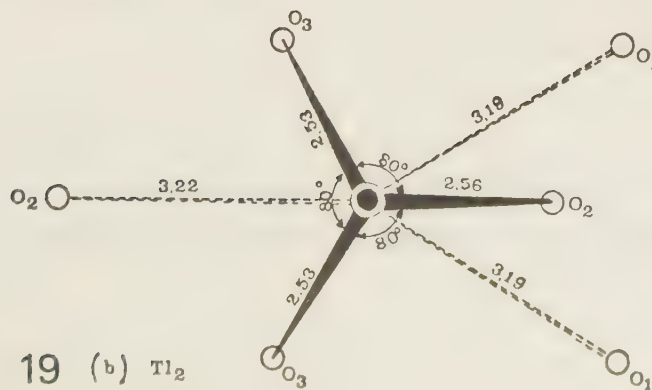


Fig. 19 (b) Tl₂

ce qui assure la cohésion entre ces files. La figure 19 représente l'environnement par l'oxygène des thallium 1 et 2 (notés Tl1 et Tl2). Dans les deux cas, les atomes d'oxygène sont situés d'un seul côté par rapport au thallium. L'environnement de Tl1, irrégulier, est marqué par deux courtes distances Tl - O égales à 2,49 Å, les deux autres distances étant égales à 2,70 et 2,89 Å. Par contre Tl2 est sensiblement à égale distance de trois atomes d'oxygène, très proches (distance moyenne Tl2 - O égale à 2,54 Å). Trois autres atomes d'oxygène sont situés à environ 3,2 Å de Tl2.

Ces résultats indiquent que les doublets solitaires des atomes de thallium jouent un rôle stéréochimique dans la structure. Ils se situent dans des tunnels parallèles à l'axe c.

c - Discussion

Il est intéressant de tenter d'interpréter l'environnement du thallium en terme de disposition du doublet solitaire et des doublets σ , conformément à la théorie V.S.E.P.R. (10). La coordinence de Tl1 peut se formuler TlO_4E (E représente le doublet solitaire). L'arrangement correspondant à une telle formulation est une bipyramide trigonale et les répulsions entre doublets impliquent une position équatoriale pour E, ainsi qu'une diminution des valeurs des angles de liaison du côté opposé au doublet. Cette description rend compte grossièrement de l'environnement observé, mais on remarque que, pour les deux ligands situés en position polaire, les longueurs de liaison diffèrent de façon notable (2,70 et 2,89 Å). Ceci peut être expliqué par le fait qu'il y a dans le solide, tous les intermédiaires sont possibles entre les arrangements prévus par GILLESPIE et NYHOLM pour les molécules et les ions complexes. L'arrangement des doublets autour de Tl1 sera alors intermédiaire entre ceux prévus pour les formulations TlO_3 (tétraèdre) et TlO_4E .

Le cas de Tl2 peut être traité de façon analogue dans la mesure où l'on limite arbitrairement la coordinence oxygénée de Tl2 à ses trois très proches voisins : l'environnement peut

.../...

alors être formulé TlO_3E , ce qui correspond à un arrangement tétraédrique des doublets. Les angles $\widehat{\text{O-Tl-O}}$ observés sont très faibles (80°), ce qui est l'indice d'une très forte répulsion exercée par le doublet solitaire.

En fait Tl_2 possède également trois autres voisins oxygène. ORGEL, dans une étude sur la stéréochimie des métaux des groupes B, a examiné l'effet du champ cristallin sur les cations de configuration $6s^2$ (3). Il donne des exemples de distorsions possibles de polyèdres réguliers. L'environnement de Tl_2 correspond alors grossièrement à la distorsion d'un octaèdre régulier selon un axe ternaire et celui de Tl_1 peut être considéré en première approximation comme le cas limite (perte de deux ligands) de la déformation d'un octaèdre selon un axe binaire.

Les structures cristallines de Tl_2SnO_3 et Tl_2TiO_3 présentent de grandes analogies si l'on considère les atomes de thallium et leur stéréochimie : Dans les deux cas les atomes de thallium assurent la cohésion entre des doubles files $[\text{MO}_3]_n$. Cependant dans le cas de Tl_2TiO_3 la coordinence du titane est égale à 5, tandis que l'étain dans Tl_2SnO_3 conserve l'environnement octaédrique habituel. La phase $\text{Tl}_2\text{PbO}_3\beta$ préparée par MARCHAND au laboratoire semble isotype de Tl_2SnO_3 (60). Les paramètres de $\text{Tl}_2\text{PbO}_3\beta$ ($a = 10,16 \text{ \AA}$, $b = 12,06 \text{ \AA}$, $c = 3,45 \text{ \AA}$) permettent d'envisager au sein de cette phase des coordinences similaires de celles mises en évidence dans Tl_2SnO_3 .

Les paramètres c des phases Tl_2TiO_3 , Tl_2PbO_3 et Tl_2SnO_3 sont respectivement égaux à $3,75$, $3,45$ et $3,23 \text{ \AA}$; dans ce dernier cas existent donc des files d'atomes de thallium distants les uns des autres de $3,23 \text{ \AA}$. Cette valeur est surprenante puisque les plus faibles distances observées dans le métal sont égales à $3,35 \text{ \AA}$ dans la forme β et à $3,40 \text{ \AA}$ dans la forme α (nous verrons que des distances thallium-thallium très courtes interviennent également dans des phases de type hollandite mais

.../...

les distances Tl - Tl ont le plus généralement une valeur nettement supérieure à $3,40 \text{ \AA}$. Il est donc possible d'envisager un recouvrement des orbitales contenant le doublet solitaire pour former une bande saturée dans Tl_2SnO_3 . Il serait alors intéressant de créer des trous dans cette bande afin de juger la validité de cette hypothèse. Ceci pourrait être réalisé par la préparation et l'examen des propriétés d'une phase isotype $\text{Tl}_{2-x}^{\text{I}} \text{Tl}_x^{\text{III}} (\text{Sn}_{1-y}^{\text{IV}} \text{M}_y^{\text{III}})$ avec $\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Mg}^{\text{II}}$ par exemple.

D'après S. ANDERSSON et A. ASTRÖM l'encombrement d'un doublet solitaire serait analogue à celui d'un anion tel que O^{2-} ou F^- (71). Cette valeur constitue selon nous un ordre de grandeur mais ne saurait être valable dans tous les cas ; le degré de covalence des liaisons mises en jeu influe beaucoup sur la taille des doublets solitaires. En effet les résultats structuraux obtenus au laboratoire pour Tl_3BO_3 (7), $\text{Tl}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (8), Tl_3PO_4 (9), Tl_4O_3 (6), ainsi que ceux correspondant à Tl_2TiO_3 et Tl_2SnO_3 montrent que si l'encombrement maximum d'un doublet solitaire est presque équivalent à celui de F^- , il peut varier de façon notable d'une phase à l'autre.

En outre, dans de nombreux composés de Tl^{I} ou de Pb^{I} aucune intervention du doublet solitaire ne peut être mise en évidence. Le doublet $6s^2$ est alors stéréochimiquement inerte et peut être considéré comme réparti de façon sensiblement sphérique autour du noyau. Il est raisonnable d'admettre que l'activité stéréochimique du doublet solitaire du thallium peut varier de 0 à 100 % selon le composé considéré. Une grande activité stéréochimique se manifeste dans les composés riches en thallium I, l'inertie au contraire est la règle générale pour les composés pauvres en Tl^{I} .

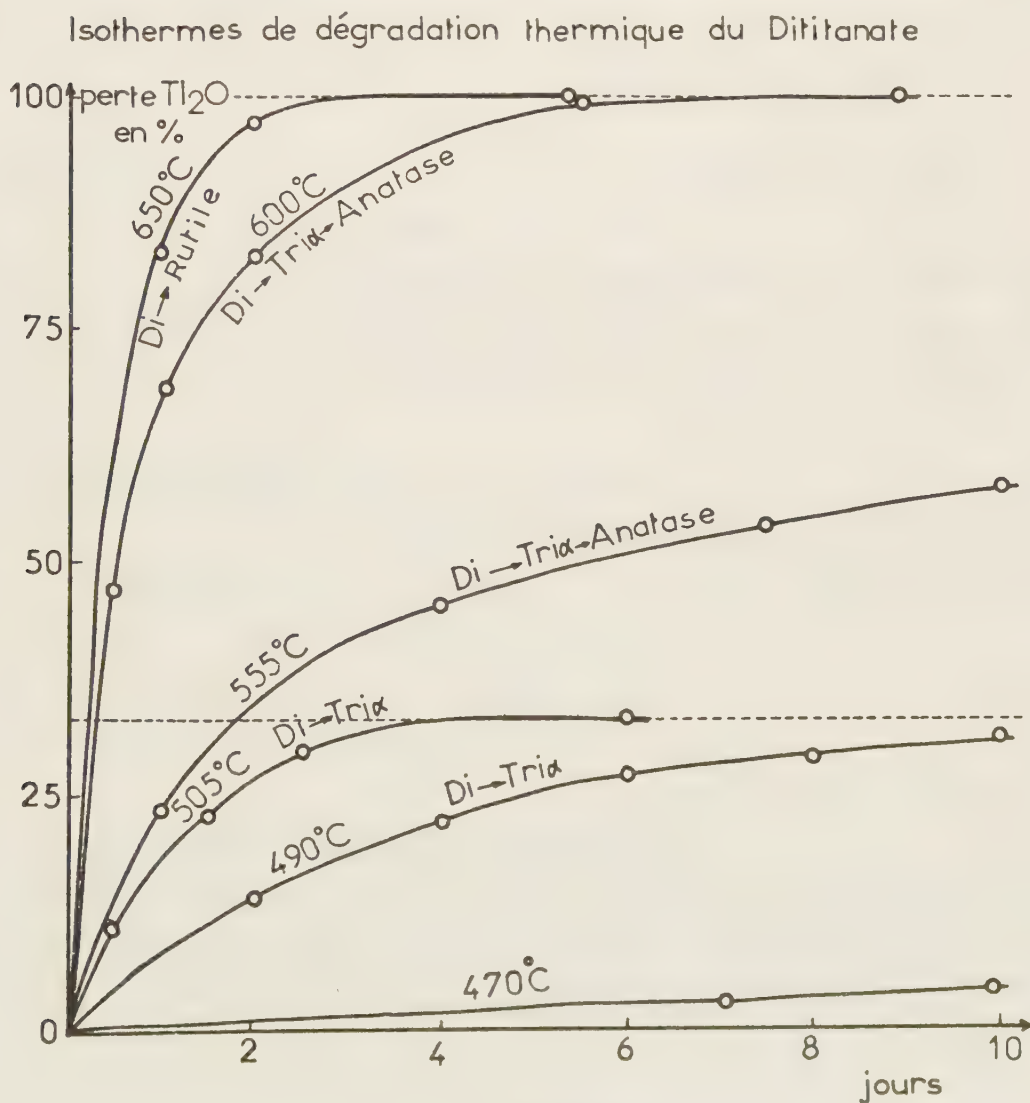
.../...

IV - DITITANATE $\text{Tl}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

Le dititanate de thallium est une phase jaune pâle. A température ordinaire il est insensible à l'action de l'eau, mais les acides dilués l'attaquent lentement. La mise en solution est possible à chaud en milieu HCl (2N).

1 - Stabilité thermique

La figure 20 traduit les phénomènes de dégradation thermique observés. La décomposition thermique de $\text{Tl}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ se manifeste dès 470°C . Elle est rapide à 650°C et conduit alors à la variété



rutile de TiO_2 bien qu'à cette température cette phase soit métastable ce phénomène est assez courant et s'observe lors de la décomposition thermique de nombreux composés oxygénés du titane.

A 650°C les phases intermédiaires de la dégradation n'ont pas pu être identifiées en raison de leur mauvais état de cristallisation.

2 - Préparation de cristaux

Il ne s'est pas avéré possible de préparer et d'isoler un monocristal de $\text{Tl}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. La meilleure cristallisation a été obtenue en portant à 550°C pendant 3 jours un mélange de Tl_2CO_3 et TiO_2 dans le rapport molaire $\text{Tl}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ égal à 1,5. Des efflorescences blanches très fines de dititanate se développent alors et nous avons pu isoler un petit agrégat polycristallin formé d'un faisceau de nombreux monocristaux aciculaires orientés sensiblement de la même manière.

3 - Maille élémentaire

A partir de l'agrégat précédemment décrit il n'a été possible de réaliser que des diagrammes de cristal oscillant ou tournant autour de l'axe de croissance et le diagramme de WEISSENBERG du plan h0l (les taches se présentent alors sous l'aspect de traînées).

L'examen des diagrammes de cristal oscillant et de ceux de WEISSENBERG révèle une symétrie monoclinique. Le paramètre de croissance est :

$$b = 3,77 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

Le plan h0l peut être interprété avec les paramètres

$$a = 9,35 \text{ \AA} \quad , \quad c = 11,4 \text{ \AA} \quad , \quad \beta = 137^\circ$$

Ces valeurs conduisent à un bon accord entre distances interréticulaires $d(h0l)$ mesurées et calculées. Cependant l'attribution d'indices à l'ensemble des réflexions du diagramme de poudre nécessite de doubler le paramètre a (annexe V).

.../...

Les paramètres retenus sont donc :

$$\begin{aligned} a &= 18,7 \pm 0,1 \text{ \AA} \\ b &= 3,77 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 11,4 \pm 0,1 \text{ \AA} \\ \beta &= 137 \pm 0,5^\circ \end{aligned}$$

La densité mesurée, $d_m = 7,01$, implique quatre motifs $\text{Tl}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ par maille élémentaire ($d_{\text{calc}} = 7,09$).

La seule condition d'existence décelée :

$$h \ k \ l : h + k = 2n$$

permet de proposer l'appartenance à l'un des groupes spatiaux : $C2$, Cm et $C2/m$.

V - TRITITANATE $\text{Tl}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a

$\text{Tl}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a est une poudre jaune insensible à froid à l'action de l'eau et des acides. Il est possible d'effectuer la mise en solution par attaque prolongée par HCl (2N) à l'ébullition.

1 - Stabilité thermique

La dégradation thermique de $\text{Tl}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a (figure 21) se manifeste sous vide dès 510°C environ. A 650°C la réaction est rapide et conduit à la variété rutille de TiO_2 .

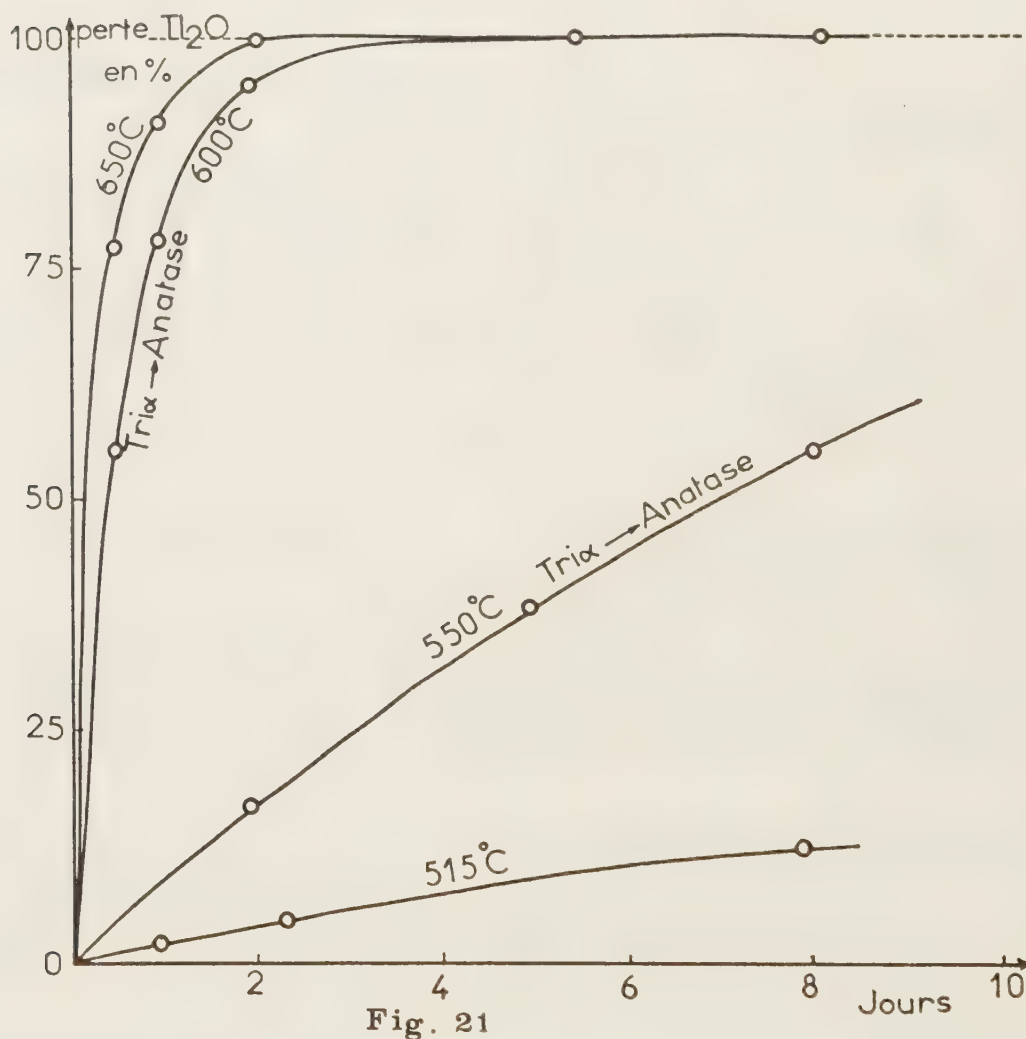
2 - Tentatives d'obtention de cristaux

$\text{Tl}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a est une variété basse température du trititanate de thallium et la préparation éventuelle de cristaux doit intervenir à température inférieure à 670°C . Dans ce domaine de température il s'est avéré impossible d'obtenir des monocristaux par action du carbonate Tl_2CO_3 sur TiO_2 . Toutes les tentatives basées sur l'utilisation d'un flux constitué d'halogénures de thallium se sont

.../...

soldées par un échec, le flux réagissant sur le trititanate de thallium pour conduire à des phases nouvelles que nous n'examinerons pas ici.

Isothermes de dégradation thermique du Trititanate α



3 - Allotropie

La transformation allotropique



est difficile à mettre en évidence pour les raisons suivantes.

a - La transformation est lente à 670 et même à 700°C.

b - Le point de transformation se situe dans le domaine d'instabilité thermique du trititanate.

.../...

La transformation complète a cependant pu être réalisée de la façon suivante : une pastille de $Tl_2Ti_3O_7 \alpha$, placée à l'intérieur d'une petite capsule d'argent convenablement sertie, est introduite, sous atmosphère d'azote, dans un four maintenu à 825°C. Après un séjour de 5 mn à cette température, un refroidissement brutal est effectué. Le diagramme DEBYE-SCHERRER du produit obtenu correspond bien à la seule phase $Tl_2Ti_3O_7 \beta$. La trempe a pour but d'empêcher toute dégradation thermique lors du refroidissement et non pas d'éviter la transformation inverse $\beta \rightarrow \alpha$. En effet, des recuits prolongés de la variété β , à diverses températures inférieures à 670°C, n'ont pas permis de réaliser la transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

VI - TRITITANATE $Tl_2Ti_3O_7 \beta$

$Tl_2Ti_3O_7 \beta$ est de couleur jaune-vif. Son comportement vis à vis des acides est analogue à celui de la variété α . $Tl_2Ti_3O_7 \beta$ est photosensible : l'exposition à la lumière pendant 24 heures environ provoque superficiellement une coloration rouge brique, sans que l'on puisse déceler une modification du diagramme de poudre. Les titanates de thallium sont dans l'ensemble sujets à ce phénomène, mais à des degrés divers. Signalons que la préparation des titanates d'argent a fait l'objet du dépôt d'un brevet en raison de leur photosensibilité (30).

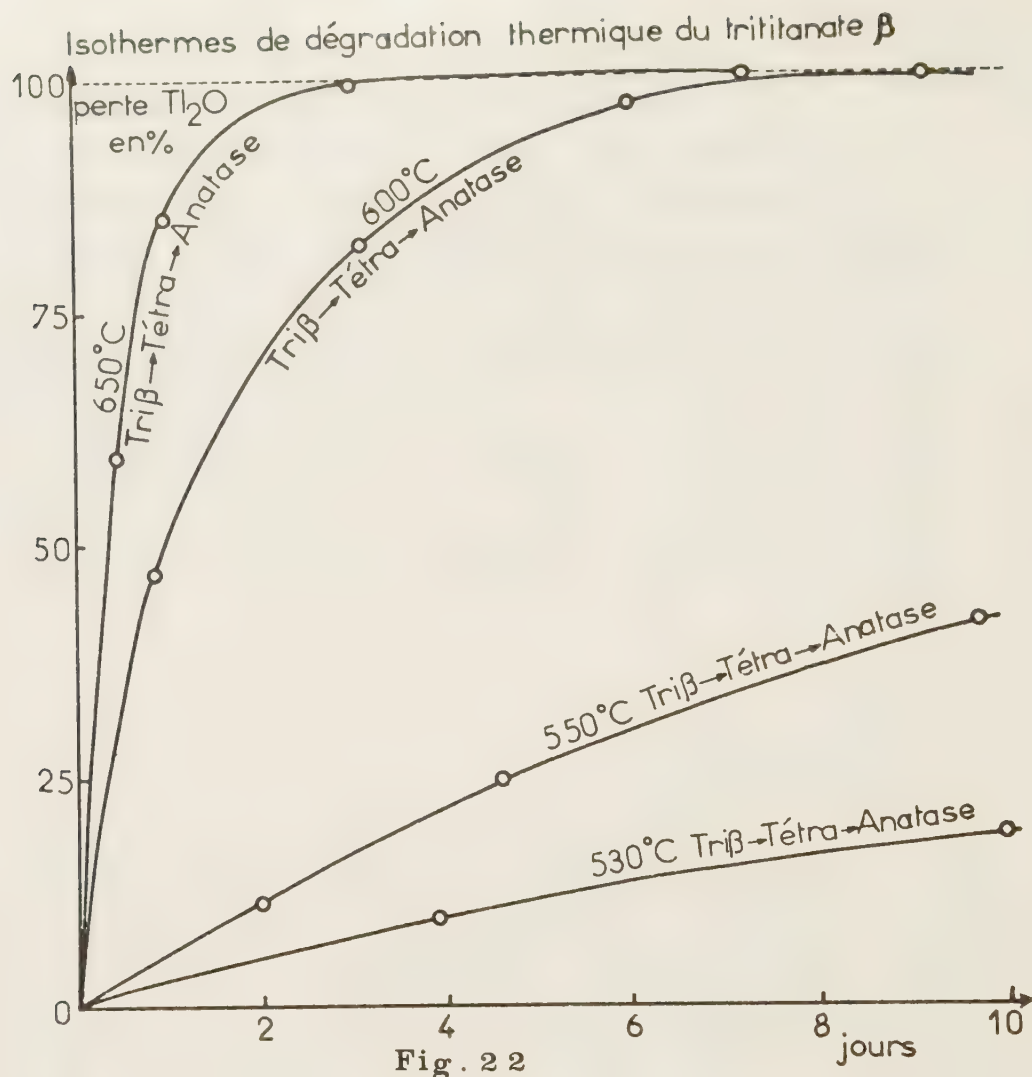
1 - Stabilité thermique

La dégradation thermique de $Tl_2Ti_3O_7 \beta$ se manifeste dès 515°C environ (figure 22). Le tétratitanate $Tl_2Ti_4O_9$ est dans tous les cas un intermédiaire de la dégradation.

2 - Préparation de monocristaux

Le traitement thermique à 800°C pendant 15 heures d'un mélange équimoléculaire de Tl_2CO_3 et TiO_2 permet la croissance de monocristaux jaune-vif de $Tl_2Ti_3O_7 \beta$. Les derniers se présentent sous forme d'aiguilles susceptibles de se cliver en aiguilles de plus en plus fines. Leur longueur peut atteindre 1 mm.

.../...



3 - Etude sur monocristal

a - Maille élémentaire

La symétrie est orthorhombique. Les paramètres de la maille élémentaire :

$$a = 21,52 \pm 0,03 \text{ \AA}, b = 17,01 \pm 0,02 \text{ \AA}, c = 3,770 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

et la densité mesurée, $d_m = 6,30$, impliquent la présence de 8 motifs $Ti_2Ti_3O_7$ par maille élémentaire ($d_{calc} = 6,45$).

b - Groupe spatial

Les conditions d'existence :

.../...

$$h \ k \ l : k + l = 2n$$

$$h \ 0 \ l : h = 2n$$

sont compatibles avec les groupes spatiaux :

$A2_1am (\mathcal{C}_{2v}^{12})$, $Ama2 (\mathcal{C}_{2v}^{16})$ et $Amam (\mathcal{D}_{2h}^{17})$.

VII - TRITITANATE $Tl_2Ti_3O_7$

1 - Préparation

Le chauffage à 650°C, sous courant d'azote d'un mélange de Tl_2CO_3 et de TiO_2 dans le rapport molaire de 1,5, suivi d'un refroidissement de 2,5° par heure entre 650 et 450°C permet la croissance de nombreux cristaux de métatitanate, accompagnés de quelques cristaux aciculaires plus petits de couleur jaune-orangé. Ces derniers ont un état de cristallisation médiocre ; ils sont insensibles à froid à l'hydrolyse par les solutions acides.

Nous n'avons pu isoler que quelques cristaux de cette phase que nous désignerons tout d'abord par ϕ .

2 - Etude sur monocristal

a - Maille élémentaire

La symétrie est monoclinique. Les paramètres de la maille élémentaire sont :

$$\begin{array}{lll} a = 17,97 \pm 0,03 \text{ \AA} & c = 10,52 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b = 3,733 \pm 0,005 \text{ \AA} & \beta = 102,7 \pm 0,2^\circ \end{array}$$

Le volume élémentaire ($687 \text{ \AA}^3$) est quasiment égal à la moitié de celui de $Tl_2Ti_3O_7\beta$ ($2 \times 691 \text{ \AA}^3$). La maille peut donc contenir quatre motifs $Tl_2Ti_3O_7$.

b - Groupe spatial

La condition d'existence observée

$$h \ k \ l : h + k = 2n$$

est compatible avec les groupes spatiaux $C2$, Cm et $C2/m$.

.../...

3 - Discussion

a - Formulation

Il n'a pas été possible d'isoler, en vue d'une analyse chimique, une quantité suffisante de cette phase ϕ . Sa relative insensibilité à l'hydrolyse indique qu'elle doit correspondre à un rapport atomique Tl/Ti inférieur au plus à 2. En effet les titanates sont d'autant plus sensibles à l'hydrolyse qu'ils sont plus riches en thallium et nous avons constaté que Tl_2TiO_3 , et à un degré moindre $\text{Tl}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, sont hydrolysés en milieu acide.

Cette considération, jointe aux implications de l'étude sur monocristal, permet de proposer l'hypothèse suivante :

si la phase ϕ appartient au système $\text{Tl}_2\text{O} - \text{TiO}_2$, la formulation qui doit lui être attribuée est celle d'un trititanate (Noté $\text{Tl}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\gamma$).

b - Hypothèse structurale

ANDERSSON et WADSLEY ont suggéré la possibilité d'un polymorphisme de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ correspondant à un changement de coordinence du sodium (11). Le tableau suivant précise les conséquences de la

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	Z	Groupe spatial
$\text{Tl}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\gamma$	17,97	3,733	10,52	102,7	4	C2, Cm ou C2/m
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ hypothétique	17,1	3,8	9,14	102	4	C2/m
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ obtenu	8,57	3,804	9,135	101,6	2	P2 ₁ /m

transformation qui conduit, de la forme observée (figure 23a) à la forme hypothétique de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (figure 23b) ; il rappelle également les paramètres de $\text{Tl}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\gamma$. Ces derniers présentent

.../...

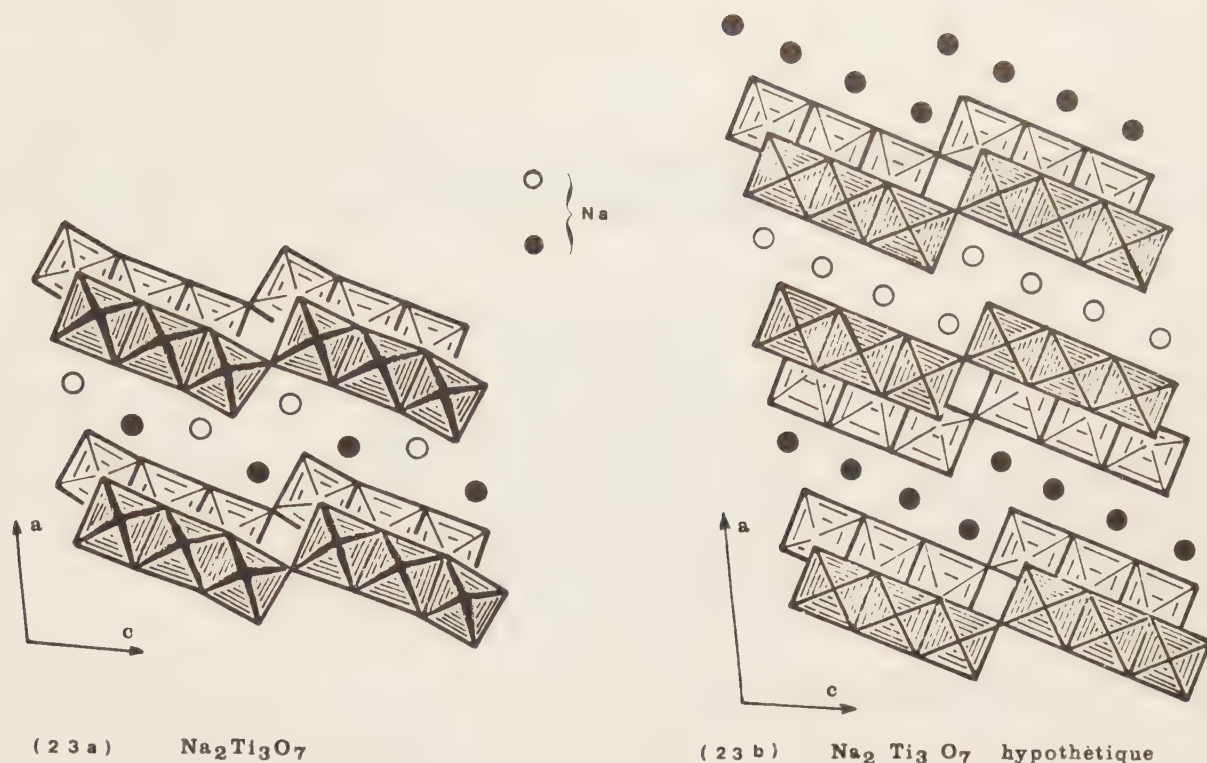


FIGURE 23

une grande similitude avec les paramètres de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ forme hypothétique, ce qui permet de proposer pour $\text{Tl}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\gamma$ une structure proche de celle représentée figure 23 (b).

VIII - TETRATITANATE $\text{Tl}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$

$\text{Tl}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ se présente sous l'aspect d'une poudre blanche. Son exposition à la lumière pendant 24 heures provoque un noircissement superficiel sans qu'aucune modification du diagramme de poudre ne puisse être décelée.

$\text{Tl}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ est insensible à l'action de l'eau et des acides, à température ordinaire. La mise en solution peut être effectuée en milieu sulfurique à l'ébullition.

Toutefois des monocristaux placés en milieu nitrique concentré (1/3), à froid, sont l'objet d'une attaque décelable au bout de 30 mn environ. Les monocristaux semblent inaltérés, cependant une étude

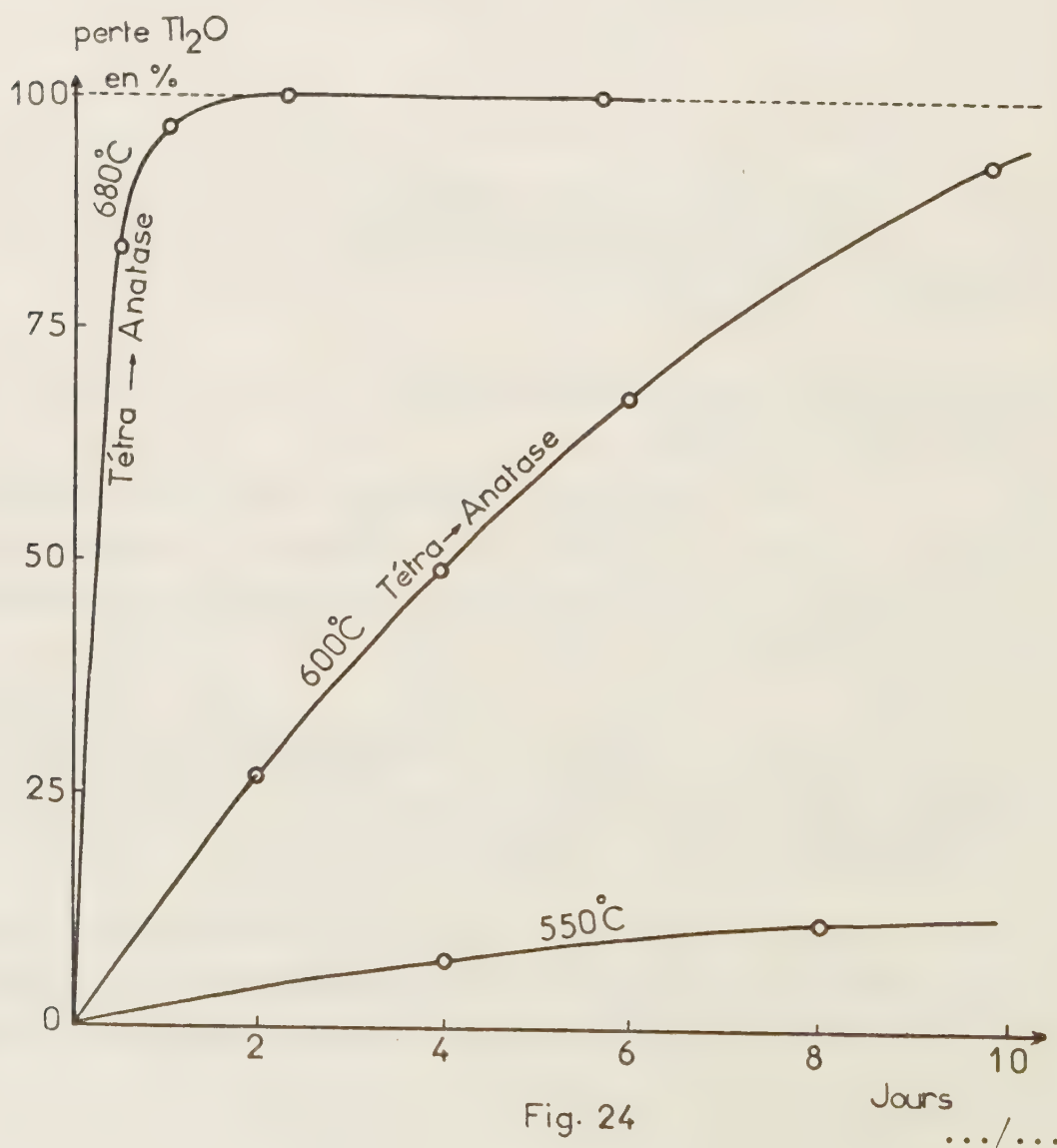
.../...

cristallographique effectuée sur un monocristal ayant séjourné plusieurs heures dans l'acide nitrique révèle une modification de l'édifice structural.

Ce comportement de $Tl_2Ti_4O_9$ en milieu nitrique - que nous ne détaillerons pas ici - est à rapprocher de celui de titanates alcalins étudiés par Al. WEISS et Ar. WEISS (72). Ces auteurs ont pu substituer les couches d'ions alcalins notamment par des composés organiques volumineux. Nous verrons que la structure de $Tl_2Ti_4O_9$ peut être également décrite en terme d'empilement de couches.

1 - Stabilité thermique

Isothermes de dégradation thermique du Tétratitanate



La dégradation thermique de $Tl_2Ti_4O_9$ se manifeste dès 540°C environ. Elle conduit à la variété anatase de TiO_2 (figure 24).

2 - Préparation de monocristaux

Le traitement thermique à 950°C pendant 15 heures d'un mélange de Tl_2CO_3 et TiO_2 dans le rapport molaire de 1,5 permet la croissance de plaquettes rectangulaires blanches, très allongées, de $Tl_2Ti_4O_9$. Leurs dimensions peuvent atteindre 10, 1 et 0,5 mm, elles correspondent respectivement aux directions des axes b, c et a. Les plaquettes se clivent très facilement selon le plan de $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

3 - Etude sur monocristal

a - Maille élémentaire

La symétrie est monoclinique ; les paramètres de la maille élémentaire

$$\begin{array}{ll} a = 18,98 \pm 0,03 \text{ \AA} & c = 12,05 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ b = 3,776 \pm 0,05 \text{ \AA} & \beta = 106,8 \pm 0,2^\circ \end{array}$$

et la densité mesurée, $d_m = 5,96$, impliquent la présence de quatre motifs $Tl_2Ti_4O_9$ par maille ($d_{calc} = 5,98$).

b - Groupe spatial

La condition d'existence observée

$$h \ k \ l : h + k = 2n$$

est compatible avec les groupes spatiaux C2, Cm et C2/m. Les tests de piézoélectricité et de doublage de fréquence ne permettent pas de conclure à la non centrosymétrie. Par ailleurs la quasi identité des plans h0l et h2l d'une part, h1l et h3l d'autre part, nous a conduit à ne retenir que les groupes spatiaux Cm et C2/m.

4 - Etude structurale

a - Détermination de la structure

- Facteurs de structure observés

Le cristal ayant servi à notre étude est représenté sur la

.../...

figure 25 , ainsi que les indices des faces.

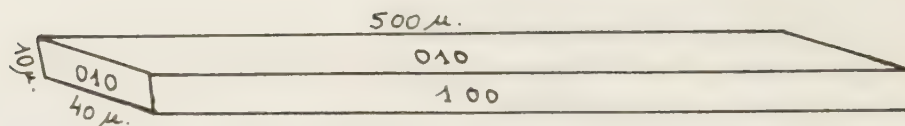


FIGURE 25

Les intensités ont été déterminées à l'aide d'une chambre de WEISSENBERG et d'un microdensitomètre. 212 réflexions indépendantes d'indices $h0l$ et $h1l$ ont été obtenues.

L'examen des projections généralisées de la fonction de PATTERSON (figure 26) permet de localiser les atomes de thallium.

Les projections de densité électronique et de fonction différence permettent de situer les atomes de titane, mais les pics relatifs à l'oxygène ne peuvent être distingués des pics parasites que par des considérations géométriques d'encombrement. Dans l'interprétation retenue, tous les atomes sont en position $4i$ du groupe spatial $C2/m$.

L'affinement des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope conduit au facteur : $R = 0,15$.

Le phénomène d'absorption a donc été pris en considération (le cristal est assimilé à un prisme droit à base rectangulaire). Les positions atomiques déduites des nouvelles valeurs F_0 sont inchangées, mais les atomes d'oxygène apparaissent nettement sur la projection de la fonction différence.

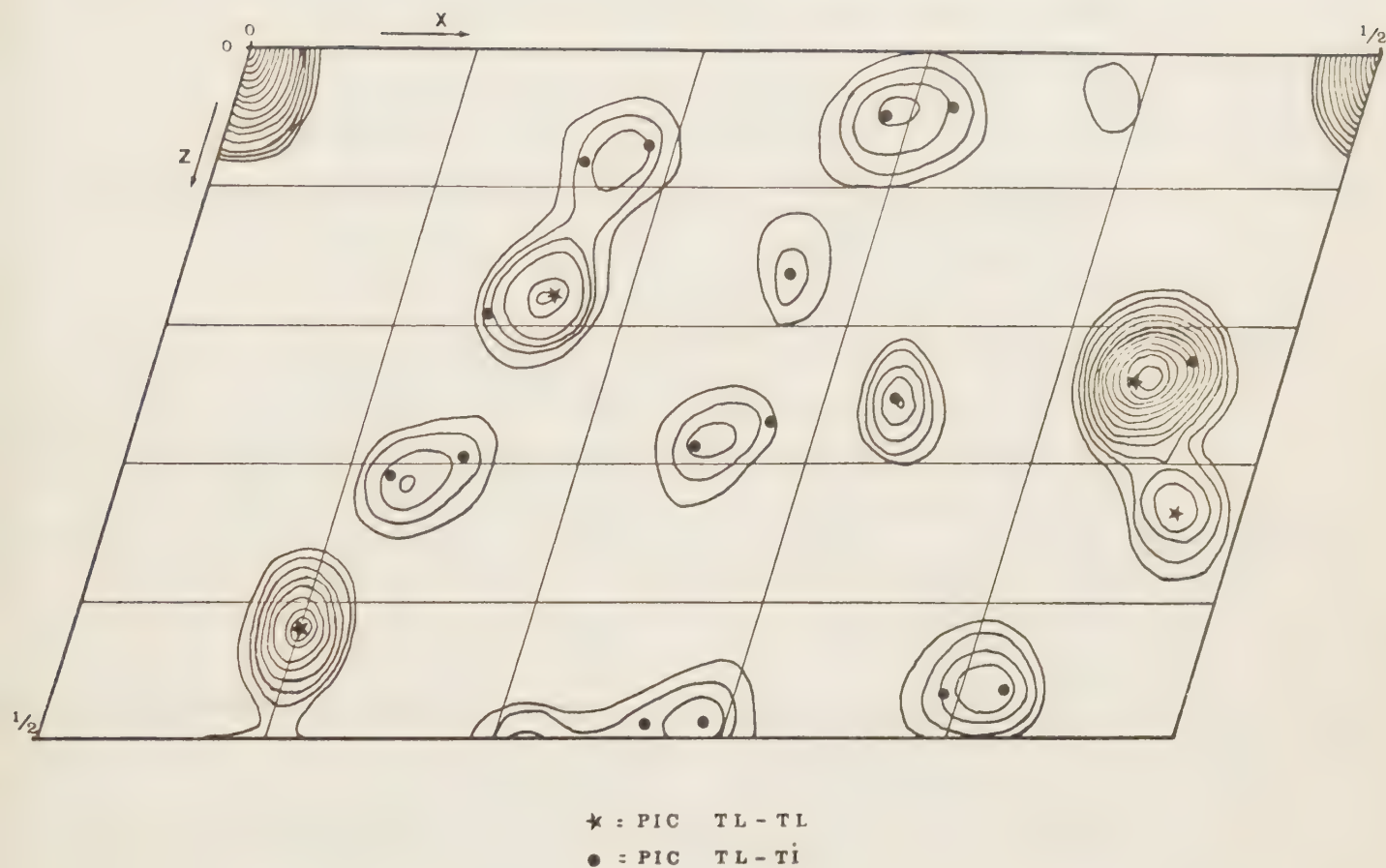


FIGURE 26 : Projection de la fonction de PATTERSON sur le plan $(\vec{a}, \vec{c})$.

- Affinement

Etant donné le nombre relativement faible de données expérimentales, nous n'avons pas affiné les facteurs B relatifs aux atomes d'oxygène. Nous leur avons attribué la valeur de $0,7 \text{ \AA}^2$. L'affinement des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope conduit à

$$R = 0,060 \quad \text{et} \quad R_W = 0,071$$

.../...

L'introduction des corrections de dispersion anormale et des paramètres d'agitation thermique anisotrope du thallium conduit aux valeurs :

$$R = 0,044 \quad , \quad R_W = 0,046$$

L'introduction de ces nouveaux paramètres est significative (64) à un seuil de probabilité inférieur à 0,005.

- Résultats

Les facteurs de structure observés et calculés sont comparés en annexe X. Le tableau IX indique les paramètres atomiques obtenus les atomes sont en position 4i du groupe spatial C2/m ($\beta_{12} = \beta_{23}$). Le tableau X permet d'explicitier l'agitation thermique des atomes de thallium.

Atome	x	y	z	B ou B _{eq.} (Å ²)
Tl1	0,0829 (2)	$\frac{1}{2}$	0,0889 (3)	2,6
Tl2	0,0159 (2)	$\frac{1}{2}$	0,3313 (3)	2,5
Ti1	0,2461 (5)	0	0,1668 (8)	0,2 (2)
Ti2	0,3354 (5)	$\frac{1}{2}$	0,3760 (9)	0,1 (2)
Ti3	0,3729 (5)	$\frac{1}{2}$	0,1383 (8)	0,1 (2)
Ti4	0,2043 (5)	0	0,3972 (9)	0,0 (2)
O1	0,269 (2)	$\frac{1}{2}$	0,203 (3)	0,7
O2	0,306 (2)	0	0,355 (3)	0,7
O3	0,347 (2)	0	0,138 (4)	0,7
O4	0,231 (2)	$\frac{1}{2}$	0,421 (3)	0,7
O5	0,411 (2)	$\frac{1}{2}$	0,318 (3)	0,7
O6	0,461 (2)	$\frac{1}{2}$	0,127 (4)	0,7
O7	0,126 (2)	0	0,461 (3)	0,7
O8	0,165 (2)	0	0,246 (3)	0,7
O9	0,184 (2)	0	0,027 (3)	0,7

TABLEAU IX - Paramètres atomiques dans $Tl_2Ti_4O_9$.

Lorsque les facteurs d'agitation thermique B des atomes d'oxygène sont affinés, leur valeur demeure comprise entre 0 et $2,8 \text{ \AA}^2$ et l'écart type est estimé à $0,9 \text{ \AA}^2$ en moyenne. Nous avons également vérifié que les facteurs de structure des réflexions peu intenses sont calculés inférieurs ou du même ordre que le plus faible des facteurs de structure effectivement déterminés.

L'ensemble de ces résultats est cohérent et satisfaisant, nous n'avons pas testé la possibilité d'une faible déformation non centrosymétrique éventuelle.

b - Description de la structure

La structure de $\text{Tl}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (figure 27) peut être décrite comme étant formée à partir de chaînes en zig-zag. Chaque chaînon contient 4 octaèdres TiO_6 distordus et diffère ainsi de ceux présents dans les titanates alcalins du type $\text{A}_n\text{Ti}_6\text{O}_{10+n}$. Par contre l'association des chaînes pour former des couches gaufrées est tout à fait semblable à celle rencontrée dans $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: les couches ne sont liées entre elles que par l'intermédiaire de couches d'ions M^+ ; remarquons cependant que la disposition relative des couches d'octaèdres diffère, ce qui se traduit par le passage du groupe $\text{P}2_1/\text{m}$ pour $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ au groupe $\text{C}2/\text{m}$ pour $\text{Tl}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$.

Atome	$\beta_{ij} \times 10^3$	Amplitude quadratique moyenne ($\text{\AA}^2$)	Cosinus directeurs par rapport à		
			$\vec{a}$	$\vec{b}$	$\vec{c}^*$
Tl 1	$\beta_{11} = 1,02 \quad (9)$	0,062 0,022 0,016	0	1	0
	$\beta_{22} = 89 \quad (38)$		0,72	0	- 0,69
	$\beta_{33} = 2,75 \quad (28)$		0,69	0	0,72
	$\beta_{13} = 0,23 \quad (14)$				
Tl 2	$\beta_{11} = 1,19 \quad (10)$	0,042 0,035 0,020	- 0,32	0	0,95
	$\beta_{22} = 49 \quad (37)$		0	1	0
	$\beta_{33} = 5,93 \quad (35)$		0,95	0	0,32
	$\beta_{13} = 0,48 \quad (16)$				

TABLEAU X - Agitation thermique anisotrope des atomes de thallium.

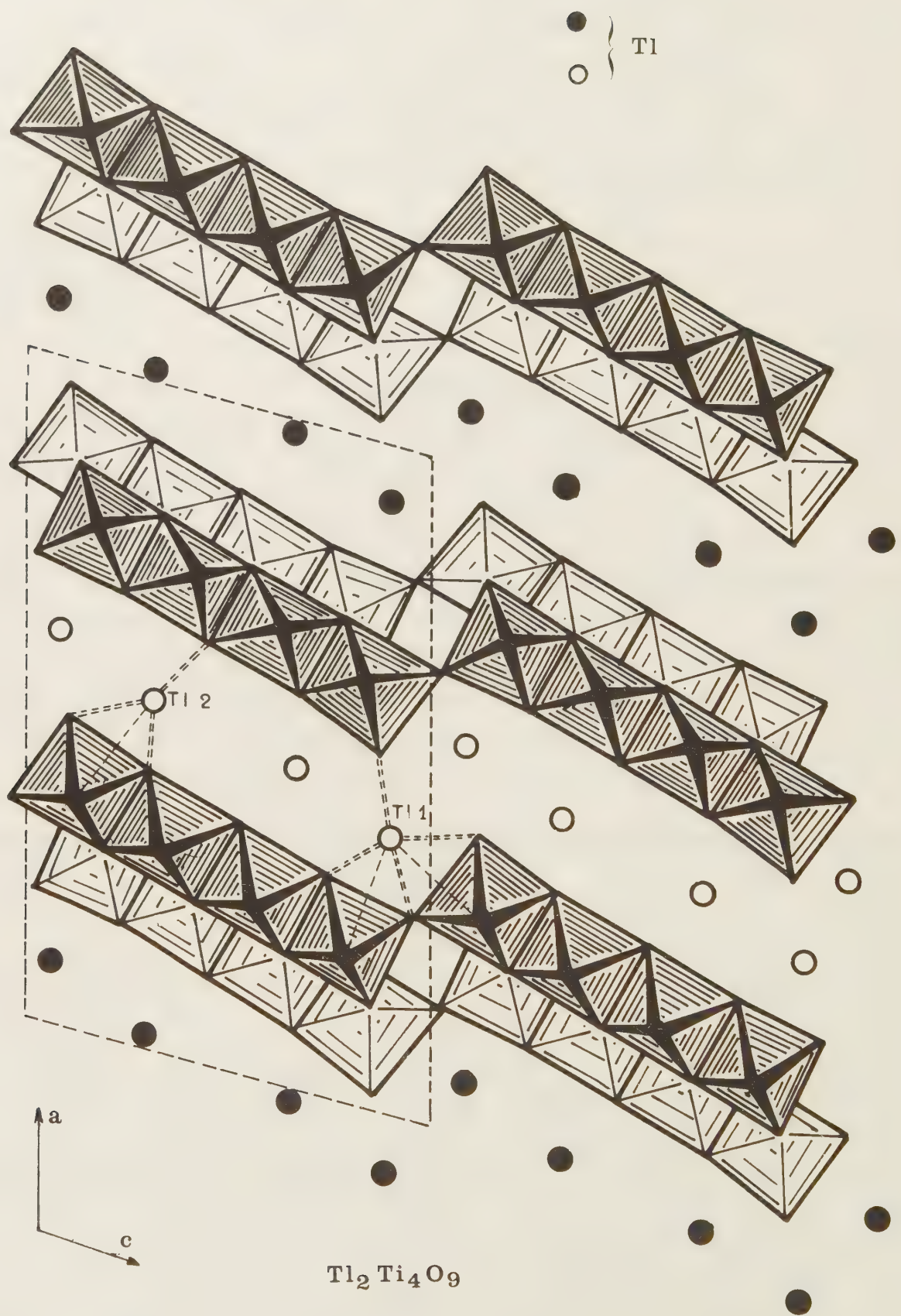


FIGURE 27

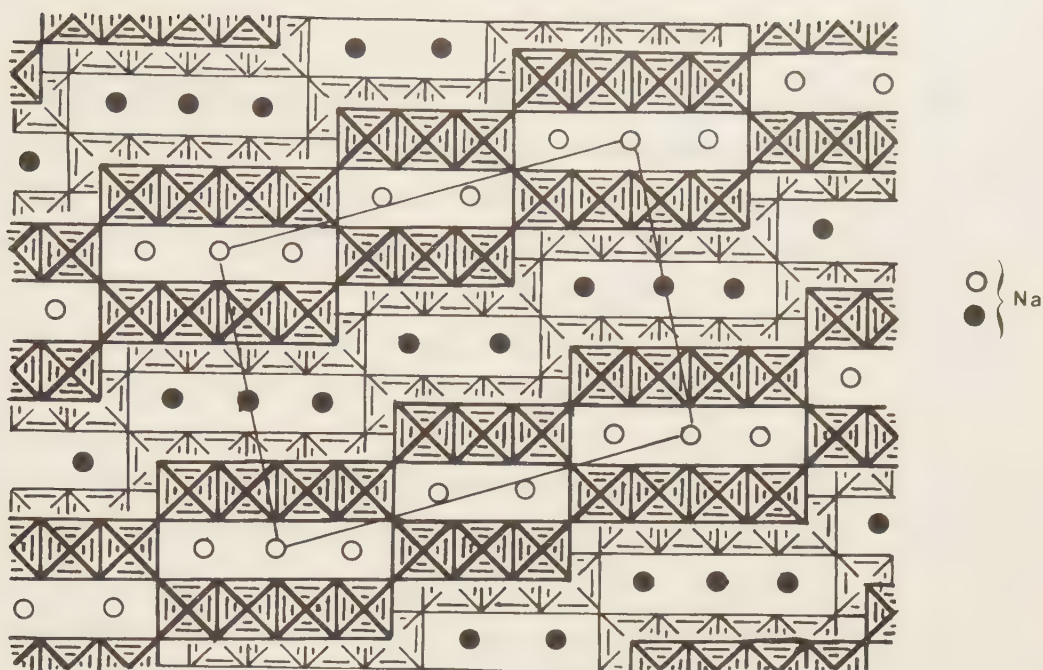


Fig. 28

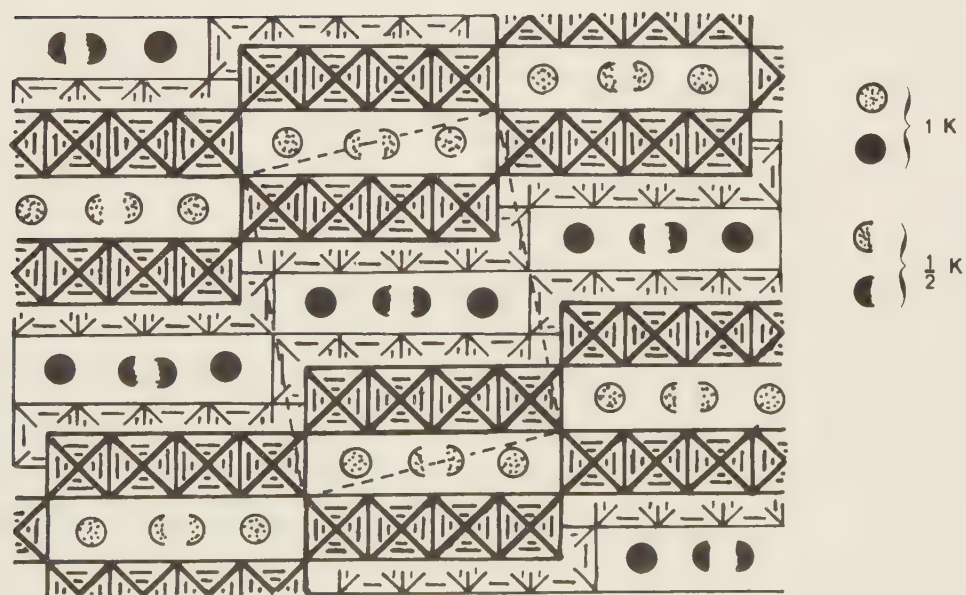


Fig. 29

Représentations idéalisées des structures de



Ce passage, qui provient d'une translation de $\vec{b}/2$ d'une couche d'octaèdres sur deux par rapport aux deux couches d'octaèdres adjacentes, est celui qui relie $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ à la forme hypothétique de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ déjà mentionnée (page 76).

Les structures de $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ (figure 28) et de $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ (figure 29) présentent également des chaînons de 4 octaèdres distordus.

Remarquons qu'en ce qui concerne la disposition relative des octaèdres TiO_6 , le passage de la structure de $\text{Ti}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ à celle de $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ est identique à celui reliant $\text{M}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, forme hypothétique à $\text{M}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Dans le cas de $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ le potassium n'occupe pas également tous ses sites, certains sites ne sont qu'à demi remplis.

Distance	(Å)	Distance	(Å)
Tl1 - Tl1'	3,256 (4)	Ti2 - 02*	1,965 (11)
Tl1 - Tl2	3,507 (5)	- 01	2,10 (4)
Tl1 - 01	3,40 (3)	- 04	2,20 (4)
- 03	3,37 (5)	- 05	1,77 (4)
- 06*	3,12 (4)	- 07	1,89 (4)
- 06'*	3,12 (3)	Ti3 - 03*	1,948 (12)
- 08*	2,80 (2)	- 01	2,32 (4)
- 09*	2,94 (3)	- 05	2,08 (4)
Tl2 - 03	3,37 (4)	- 06	1,72 (4)
- 05*	2,71 (3)	- 09	1,98 (4)
- 06*	3,04 (3)	Ti4 - 04*	1,953 (9)
- 07*	2,91 (2)	- 02	2,13 (4)
Ti1 - 01*	1,956 (9)	- 04'	2,18 (4)
- 02	2,22 (4)	- 07	1,86 (4)
- 03	2,05 (5)	- 08	1,75 (4)
- 08	2,04 (4)		
- 09	1,75 (3)		

TABLEAU XI - Principales distances interatomiques dans $\text{Ti}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (L'astérisque indique que la distance intervient deux fois dans l'environnement du métal).

.../...

Le tableau XI indique les principales distances interatomiques inférieures à 3,70 Å. La plus courte distance oxygène-oxygène est de 2,58 (4) Å. Les déformations des octaèdres TiO_6 sont analogues à celles rencontrées dans plusieurs titanates alcalins. Ainsi les plus courtes distances Ti-O observées dans $\text{Tl}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (1,72 (4) Å) dans $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (1,71 Å) et dans $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ (1,67 Å) sont du même ordre de grandeur.

Des sites pseudocubiques sont disponibles entre les couches gaufrées d'octaèdres, 4/5 de ces sites sont occupés par le thallium.

Si l'on se limite aux atomes d'oxygène les plus proches, les coordinences de Tl1 et Tl2 sont respectivement égales à 8 et 6. Les deux types d'environnement observés sont analogues à ceux rencontrés pour les alcalins dans $\text{M}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ou $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$. La plus courte distance Tl-O observée (2,71 Å) et la distance moyenne Tl-O (2,94 Å si l'on se limite aux plus proches voisins) indiquent que le thallium dans $\text{Tl}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ se comporte en pseudo-alcalin. En effet la distance Rb-O dans $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ est en moyenne de 2,92 Å, la distance la plus courte étant de 2,77 Å (11).

c - Discussion

Le doublet du thallium ne semble jouer aucun rôle stéréochimique dans l'édifice de $\text{Tl}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, composé dont la teneur en thallium est relativement faible. Le fait que la taille de l'élément M influe peu sur le type structural adopté pour des formulations telles que $\text{M}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ou $\text{M}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ permet dès lors de reconsidérer certaines hypothèses de ANDERSSON et WADSLEY :

Ces auteurs pensaient que le tétratitanate de potassium préparé par BERRY et ses collaborateurs (14) devait en fait correspondre à une formulation proche de $\text{M}_{10}\text{Ti}_{18}\text{O}_{41}$ et au phénomène d'ordre, déjà évoqué au chapitre I, entre des éléments structuraux de $\text{M}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et de $\text{M}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

.../...

BERRY et ses collaborateurs ont effectué leur étude sur des cristaux de mauvaise qualité, préparés dans un flux de fluorure et de chlorure de potassium. La formulation de la phase serait alors voisine de $K_2Ti_4O_{9-x}F_{2x}$. Le tableau suivant résume les résultats de leur étude cristallographique effectuée sur deux cristaux correspondant à des valeurs différentes, mais non précisées, de x.

Paramètres	$K_2Ti_4O_{9-x}F_{2x}$		$M_{10}Ti_{18}O_{41}$	$Tl_2Ti_4O_9$
	cristal 1	cristal 2	hypothétique	
a (Å)	8,94	8,82	8,7	2 x 9,49
b (Å)	3,80	3,80	3,8	3,776
c (Å)	12,74	12,1	4 x 11,7	12,05
β (°)	104	99	105	106,8

Sur ce tableau figurent également les paramètres estimés pour $M_{10}Ti_{18}O_{41}$ et ceux obtenus pour $Tl_2Ti_4O_9$. Il convient de noter qu'en raison de la mauvaise qualité de leurs clichés, BERRY et ses collaborateurs n'ont pas proposé de groupe spatial. En outre ils ne précisent pas quels clichés ils ont pu effectuer.

Selon ANDERSSON et WADSLEY, BERRY et ses collaborateurs n'auraient observé que le quart de la valeur réelle du paramètre c, notamment en raison d'un désordre partiel dû au fait que la composition ne serait pas rigoureusement $K_{10}Ti_{18}O_{41}$, mais se rapprocherait de $K_2Ti_4O_9$, avec absence de certaines couches $[(Ti_3O_7)^{2-}]_n$. Cette interprétation est nécessaire si l'on maintient l'hypothèse structurale d'ANDERSSON et WADSLEY concernant les phases dont la formulation est comprise entre $M_2Ti_3O_7$ et $M_2Ti_6O_{13}$.

La résolution de la structure de $Tl_2Ti_4O_9$ permet en fait d'élargir le champ des hypothèses. On constate entre les paramètres des tétratitanates de thallium et de potassium (affectés ici d'un

prime) les relations suivantes :

$$a \simeq 2a' \qquad b \simeq b' \qquad c \simeq c' \qquad \beta \simeq \beta'$$

Il est possible que BERRY et ses collaborateurs n'aient observé que la moitié de la valeur réelle du paramètre a . Ce serait le cas si seul un plan $h'0l'$ avait pu être exploité par méthode de WEISSENBERG et si le tétratitanate de potassium a , comme celui de thallium, une maille à face centrée.

Dans cette hypothèse une relation d'isotypie paraît probable entre les deux phases. Si au contraire les relations ci-dessus sont retenues, il est possible d'envisager pour $K_2Ti_4O_{9-x}F_{2x}$ une structure déduite de celle de $Tl_2Ti_4O_9$ par une translation semblable à celle décrite pour le passage de $Na_2Ti_3O_7$, forme hypothétique, à $Na_2Ti_3O_7$ réel.

Toutes nos tentatives pour préparer $K_2Ti_4O_9$ sous forme de monocristaux ont conduit à des produits mal cristallisés. Par ailleurs les essais d'obtention d'une solution solide entre $Tl_2Ti_4O_9$ et $K_2Ti_4O_9$ ont donné des mélanges de trititanate et d'hexatitanate.

L'existence d'un type structural nouveau pour une composition $M_2^I Ti_4 O_9$ intermédiaire entre $M_2^I Ti_3 O_7$ et $M_2^I Ti_6 O_{13}$, conduit à s'interroger sur l'existence effective d'une non stoechiométrie entre ces deux compositions. Cette non-stoechiométrie est a priori très vraisemblable, aussi en l'absence de preuve décisive nous garderons-nous d'affirmer qu'elle n'existe pas, bien que le thallium se comporte comme un pseudo alcalin dans $Tl_2Ti_4O_9$.

IX - $Tl_x (Mg_{x/2}, Ti_{1-x/2}) O_2$ DE TYPE HOLLANDITE (*)

La phase $Tl_x (Mg_{x/2}, Ti_{1-x/2}) O_2$ de type II est de couleur jaunâtre. A température ordinaire, elle est insensible à l'action de l'eau et des acides. La mise en solution requiert un milieu sulfurique concentré porté à l'ébullition pendant plusieurs heures.

1 - Stabilité thermique

La dégradation thermique, non observée à 780°C, est rapide dès qu'elle se manifeste (figure 30). Elle conduit à un mélange de rutile et de $MgTiO_3$.

Dégradation thermique de la phase II au magnésium

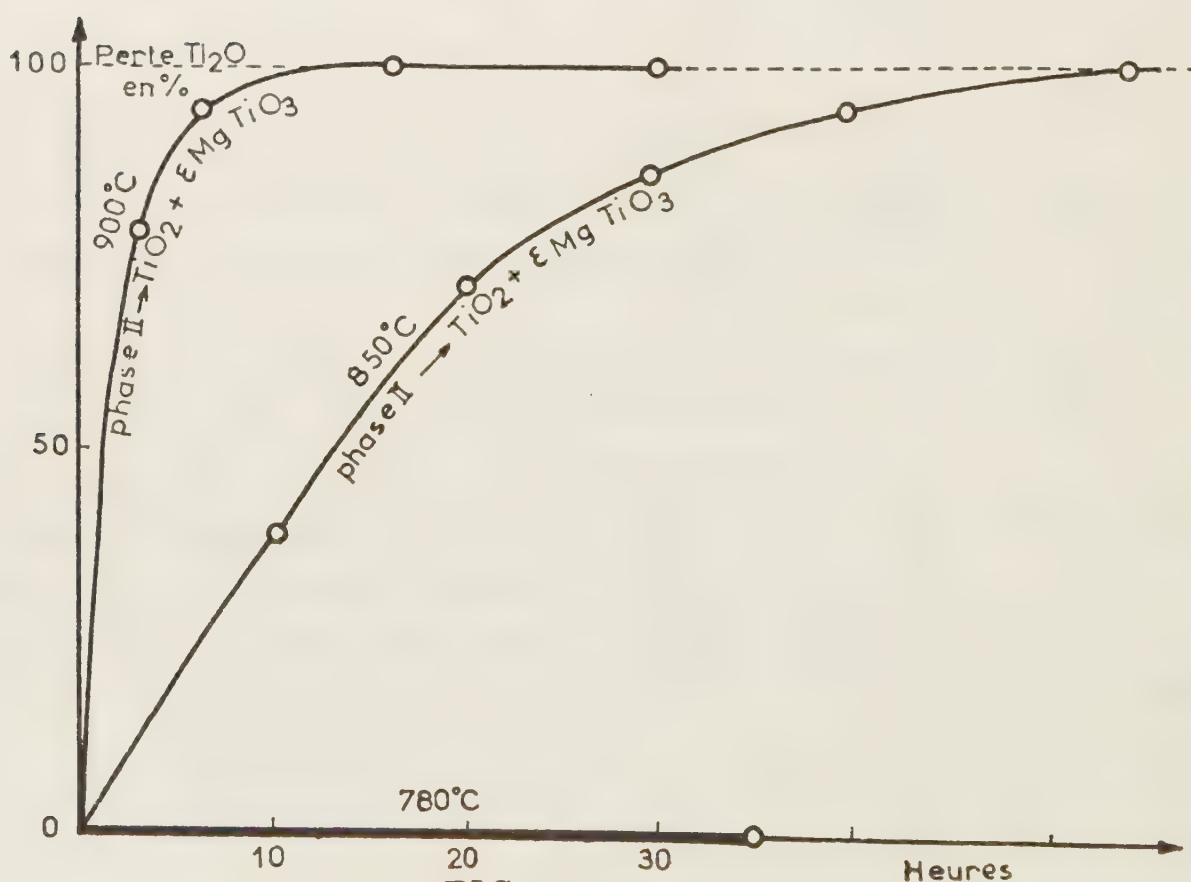


FIG. 30

(*) Le symbole x peut correspondre à une formulation ou à une coordonnée réduite : lorsqu'une ambiguïté existe, x désigne une coordonnée et X une formulation.

Les courbes de dégradation thermique de la phase isotype $Tl_x(Fe_x, Ti_{1-x})O_2$ sont analogues à celles de la figure 30 ; elles traduisent cependant une stabilité légèrement plus grande du composé contenant du fer. Des isothermes identiques sont obtenues pour un écart de température de 40°C.

2 - Préparation de monocristaux

Le traitement thermique à 950°C pendant 10 heures de mélanges de 8 Tl_2CO_3 pour 8 TiO_2 et environ 1 MgO permet la croissance de monocristaux de la phase de type II. Ces derniers ont la forme de parallélépipèdes rectangles allongés selon l'axe c et dont les dimensions sont de l'ordre du demi millimètre. Ils sont durs et cassent le plus souvent irrégulièrement.

3 - Domaine de non-stoechiométrie

a - Densité

La densité de la phase II a été déterminée à partir de monocristaux isolés par voie mécanique et chimique des impuretés qui y adhéraient. La valeur obtenue, $d_m = 5,4$, correspond à $x = 0,24$ dans la formule $Tl_x(Mg_{x/2}, Ti_{1-x/2})O_2$. En effet la maille élémentaire contient 8 motifs $Tl_x(Ti, Mg)O_2$.

Rappelons que les préparations quantitatives de cette même phase, à la même température, conduisent selon la composition à $5,11 < d_m < 5,28$. La détermination est alors plus précise puisqu'elle est effectuée à partir d'une masse de produit plus importante.

b - Dosages

Les dosages des cristaux soumis à l'analyse pycnométrique fournissent une valeur moyenne de x égale à $0,23 \pm 0,01$.

c - Discussion

Les analyses pycnométrique et chimique indiquent que le domaine de non-stoechiométrie de la phase II peut dépendre des conditions

.../...

de préparation. Ainsi nous pensons que, lors du développement des monocristaux à partir d'une phase liquide, les conditions de l'équilibre ne sont pas réalisées. Ceci peut expliquer que la teneur en thallium des monocristaux soit plus élevée en moyenne que celle de la poudre.

4 - Etude sur monocristal

a - Maille élémentaire

La symétrie est quadratique (groupe de LAUE $4/m$). Les paramètres de la maille élémentaire sont :

$$a = 10,181 (3) \text{ \AA} , \quad c = 2,975 (2) \text{ \AA}$$

b - Groupe spatial

La condition d'existence observée

$$h \ k \ l : \quad h + k + l = 2n$$

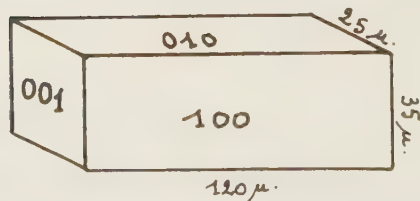
est compatible avec les groupes spatiaux $I4$, $I\bar{4}$ et $I4/m$. Les tests physiques de doublage de fréquence et de piézoélectricité ne permettent pas de conclure à la non centrosymétrie.

5 - Etude structurale

Cette étude a été entreprise parce que, d'une part les travaux structuraux antérieurs étaient peu poussés, et que d'autre part il était intéressant d'interpréter le phénomène d'ordre partiel révélé par l'étude préliminaire.

a - Détermination de la structure

- Facteurs de structure observés
.....



La figure ci-contre indique les dimensions et les indices des faces du cristal retenu. 850 réflexions ont été mesurées dans 1/8ème espace restreint

.../...

selon : $3^\circ < \theta < 45^\circ$. Les mesures ont été effectuées sur diffractomètre automatique. Le traitement des informations recueillies permet de retenir 228 réflexions indépendantes satisfaisant au critère : $\frac{\sigma(I)}{I} < 0,25$. Si la forme du cristal est assimilée à celle d'un cylindre, la valeur μR correspondante est égale à 0,45, aussi avons-nous négligé le phénomène d'absorption.

- Position des atomes dans $Tl(Mg_{x/2}, Ti_{1-x/2})O_2$

L'hypothèse de départ s'appuyant sur l'isotypie avec les phases de type hollandite conduit à employer les positions suivantes du groupe $I4/m$: 8X Tl en 2b, 8(Ti, Mg) en 8h, et 16 O sur 2 positions 8 h.

La fonction de PATTERSON est compatible avec cette hypothèse ; cependant certains pics ont une forme très allongée selon $\vec{c}$. La figure 31 représente la variation de hauteur du pic origine et d'un pic Tl - Ti en fonction de la distance au centre de chaque pic. Nous avons représenté la variation (en pour cent), perpendiculairement à $\vec{c}$ (1a et 2a) et la variation selon $\vec{c}$ (1b et 2b).

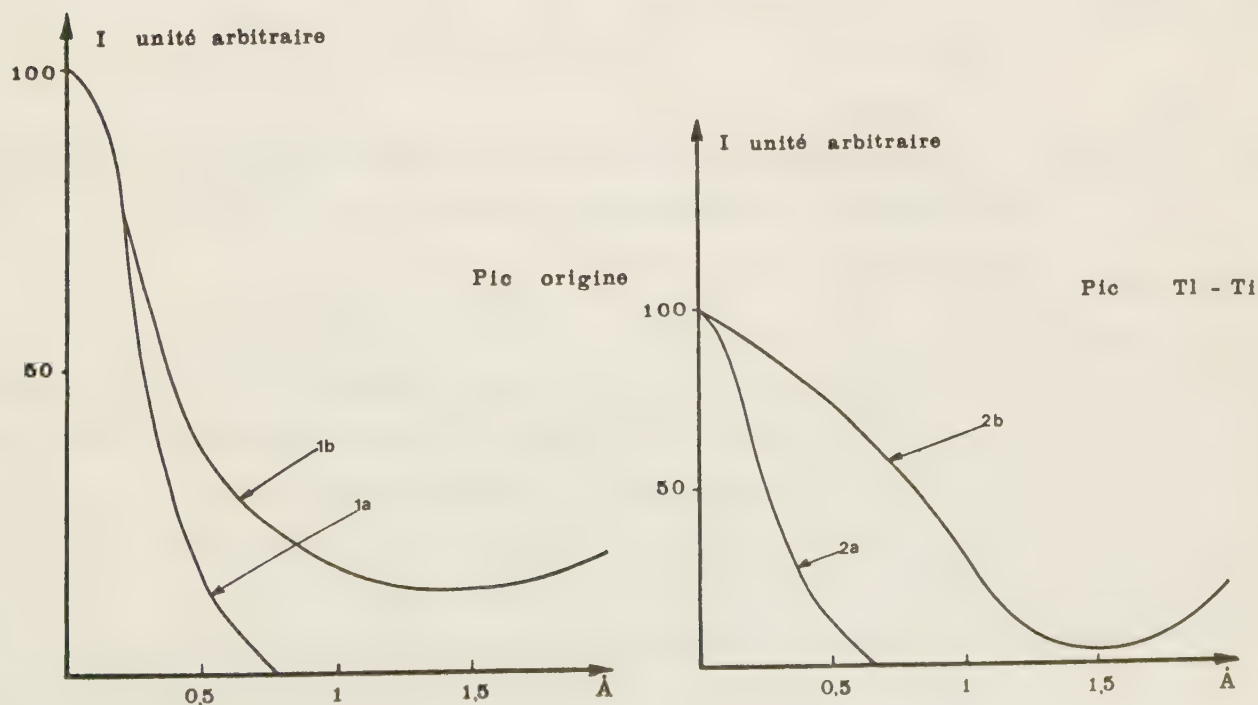


Fig. 31

.../...

L'allongement des pics selon $\vec{c}$ est important. Il peut provenir a priori soit d'une déformation non centrosymétrique (groupe spatial I4), soit d'une forte vibration anisotrope du thallium selon $\vec{c}$, soit d'une occupation par le thallium de plusieurs sites sur l'axe c, soit enfin d'une combinaison de ces phénomènes. Remarquons que ces différentes hypothèses sont inégalement probables, notamment en raison des résultats des tests physiques et de la très courte distance entre deux positions 2b adjacentes.

L'affinement dans le groupe I4/m des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope avec $x = 0,22$ dans

$\text{Ti}_x(\text{Mg}_{x/2}, \text{Ti}_{1-x/2})\text{O}_2$ conduit à

$$R = 0,30 \quad , \quad R_W = 0,32$$

Lorsque les taux d'occupation des positions sont affinés les facteurs R et R_W ne varient que très peu et dans tous les cas les facteurs B conservent des valeurs inacceptables.

Afin de tester les hypothèses émises ci-dessus, l'affinement a été conduit en plusieurs étapes.

- Affinement
.....

. Détermination de X

L'affinement a été effectué à partir de 77 réflexions indépendantes d'indices hk0 correspondant à $\frac{\sigma(I)}{I} < 0,25$. Il a permis de déterminer la valeur de X.

L'affinement porte sur la projection selon $\vec{c}$ de la structure, avec 6 paramètres de position, 4 paramètres d'agitation thermique et 2 taux d'occupation. Il conduit aux valeurs :

$$R = 0,031 \quad , \quad R_W = 0,035 \quad , \quad X = 0,205 \quad (5)$$

Les paramètres atomiques sont satisfaisants et nous ont servi point de comparaison lors des affinements ultérieurs qui portent tous sur la structure complète. Les taux d'occupation par Tl, Ti

.../...

et Mg des différentes positions sont dès lors calculés de façon à maintenir X égal à 0,205.

. Test de l'agitation thermique anisotrope du thallium

Les atomes de thallium sont situés sur un axe d'ordre 4 et leur ellipsoïde de vibration est donc de révolution. L'affinement mené dans le groupe I4/m conduit à

$$R = 0,29 \quad , \quad R_W = 0,30$$

Les valeurs β_{11} et β_{33} obtenues pour le thallium indiqueraient une très forte agitation thermique selon $\vec{c}$; cependant certains paramètres atomiques alors obtenus sont différents de ceux obtenus en projection. Ces résultats indiquent nettement que l'agitation thermique anisotrope du thallium ne suffit pas à l'obtention d'un modèle satisfaisant.

. Test d'une déformation non centrosymétrique

Lorsqu'un affinement est effectué dans le groupe I4 avec Tl en 2a et les autres atomes en 8c, ces derniers demeurent à une cote z proche de zéro et seul Tl est responsable de la non centrosymétrie ($z_{Tl} = 0,38$ au lieu de 0,50).

Les facteurs de reliabilité demeurent élevés ($R = 0,20$), et le modèle concorde mal avec la fonction de PATTERSON.

Si le même affinement est mené en supposant les atomes de thallium également répartis entre deux positions 2a partiellement remplies, les valeurs z_{Tl} obtenues (0,27 et 0,57) et les facteurs de reliabilité ($R = 0,08$ et $R_W = 0,079$) indiquent que le modèle rend mieux compte de la réalité. C'est plus la création de deux positions pour Tl que la non centrosymétrie qui semble améliorer l'accord FO - FC, aussi avons-nous poursuivi l'étude dans le groupe I4/m (au moins dans un premier temps) en conservant deux positions pour les atomes de thallium.

.../...

. Occupation de plusieurs positions 4e par le thallium, groupe I4/m

L'affinement est effectué à partir des positions précédentes pour les atomes (Ti, Mg) et O (8h) et des valeurs $z = 0,27$ et $0,57$ pour les atomes de thallium également répartis entre 2 positions 4e. Il concerne les paramètres de position et d'agitation thermique isotrope et conduit aux valeurs

$$R = 0,065 \quad , \quad R_W = 0,064$$

Les valeurs x , y et B obtenues s'accordent avec celles obtenues en projection. Rappelons que les taux d'occupation des positions respectent la contrainte : $X = 0,205$; lorsque l'on fait varier le rapport des taux d'occupation par le thallium des positions 4e, la valeur R s'abaisse à $0,060$ pour $0,175$ Tl en $z = 0,26$ et $0,235$ Tl en $z = 0,42$.

C'est à ce stade seulement que fut calculée la fonction densité électronique : l'assemblage d'octaèdres est confirmé. La figure 32 représente la manière dont chaque site pseudocubique est en moyenne occupé par le thallium : la hauteur de pic, en pour cent, est portée en fonction de la distance au centre du pic (en Å), selon $\vec{c}$ (a) et perpendiculairement à $\vec{c}$ (b) (les valeurs z figurent également en abscisse).

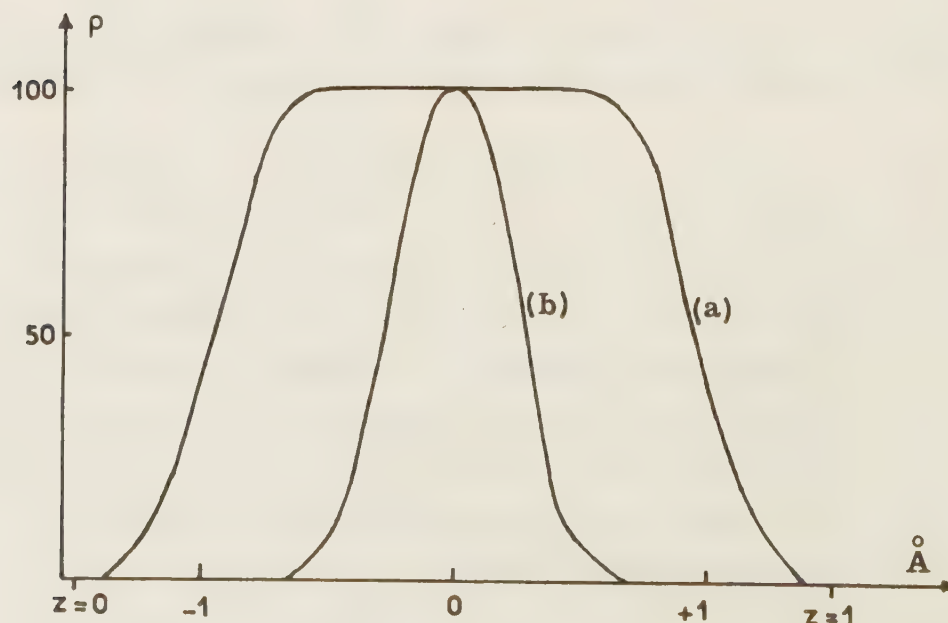


Figure 32

.../...

La création de trois positions 4e pour le thallium permet de mieux rendre compte de la répartition observée à la figure 32
L'affinement correspondant conduit à

$$R = 0,041 \quad R_W = 0,041$$

et aux paramètres atomiques du tableau XII.

Atome	x	y	z	B ($\text{\AA}^2$)	Taux d'occupation	Positions du groupe I4/m
Tl1	0	0	0,47 ₄	3,3 (2)	0,155 (8)	4e
Tl2	0	0	0,34 ₁	1,9 (2)	0,155(10)	4e
Tl3	0	0	0,22 ₁	1,8 (2)	0,100 (6)	4e
(Ti,Mg)	0,1666(2)	0,3503 (2)	0	0,52(3)	1	8h
O1	0,2066(6)	0,1550 (6)	0	0,7 (1)	1	8h
O2	0,1646(6)	0,5394 (6)	0	0,7 (1)	1	8h

TABLEAU XII - Paramètres atomiques.

Les valeurs z qui figurent au tableau XII sont celles qui permettent d'obtenir le meilleur accord FO - FC quand on n'utilise que 3 positions 4e pour le thallium ; il faut considérer en fait que de $z = 0,25$ à $z = 0,75$ la probabilité de présence d'un thallium est quasiment la même et que $z = 0,22$ et $0,78$ représentent des limites inférieure et supérieure, très rarement et peu dépassées. Les valeurs FO et FC peuvent être comparées en annexe XI.

- Description de la structure

L'assemblage d'octaèdres est quasiment identique à celui décrit par DRYDEN et WADSLEY pour $\text{Ba}_a (\text{Mg}_a, \text{Ti}_{1-a})\text{O}_2$ ($a \simeq 0,125$). Les atomes Mg et Ti sont supposés être répartis au hasard dans les

.../...

mêmes sites octaédriques. Dans les tunnels ménagés par l'édifice de vastes sites pseudocubiques distants de $2,975 \text{ \AA}$ sont disponibles : environ $1/6$ de ces sites sont vacants. Les ions Tl^+ ne sont pas nécessairement au centre des sites occupés et peuvent donc se disposer de façon à minimiser les répulsions $\text{Tl}^+ - \text{Tl}^+$. Un phénomène d'ordre peut s'établir dans chaque tunnel selon le schéma de la figure 33.

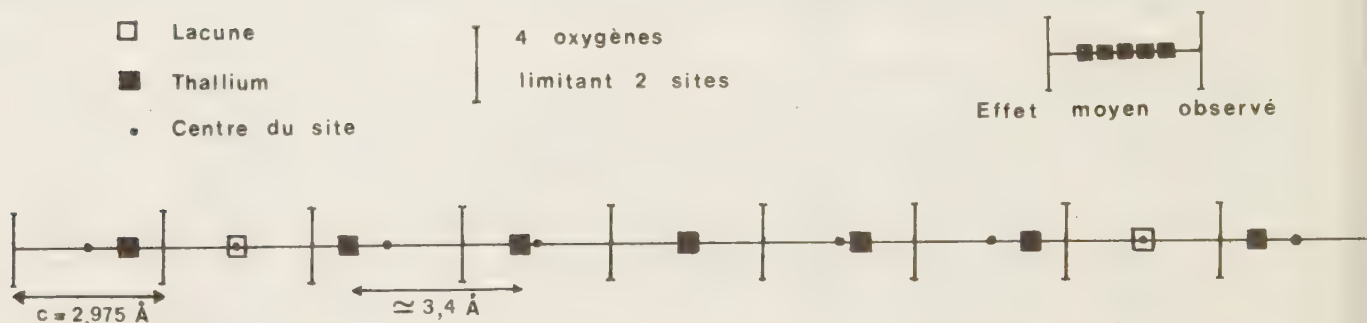


FIGURE 33 : Ordre parfait pour une surstructure d'ordre 6 selon $\vec{c}$

Avant d'étudier l'ordre partiel décelé sur les clichés, remarquons que l'ordre parfait évoqué sur la figure 33 implique pour x la valeur de 0,208 dans $\text{Tl}_x (\text{Mg}_{x/2}, \text{Ti}_{1-x/2}) \text{O}_2$, alors que celle obtenue est égale à 0,205 (5).

La densité de lacunes en un point du cristal est en outre sensible à la répartition des ions Mg^{2+} . Ces derniers, contrairement aux ions Tl^+ ne peuvent que très difficilement migrer dans le solide. Il est donc possible qu'au sein d'un tunnel l'ordre entre les lacunes soit imparfait. Ainsi, localement, peut intervenir une surstructure d'ordre S différent de six, ce qui s'accorde bien avec la fonction densité électronique observée.

Il est par ailleurs intéressant de considérer la valeur e , définie comme étant l'écart maximal entre la position du thallium et le centre du site pseudocubique. Dans le cas du cristal étudié, la valeur e peut être estimée à $0,83 \pm 0,10 \text{ \AA}$ (figure 32) ; du fait des répulsions $\text{Tl}^+ - \text{Tl}^+$, nous pensons que e est dans une certaine mesure fonction de la teneur en thallium.

.../...

- Etude de la surstructure
.....

Plusieurs auteurs ont constaté un phénomène d'ordre entre certains ions dans la structure de type hollandite. Cet ordre peut entraîner même des déformations orthorhombiques ou monocliniques. Citons le cas du minéral redledgeite pour lequel STRUNZ a mis en évidence un phénomène d'ordre (41). MUKHERJEE suppose un ordre entre Fe et Mn dans $Ba_a(Fe, Mn)O_2$ (73), alors que dans des phases analogues Fe et Ti se répartissent au hasard dans les mêmes positions (74).

Dans $Ba_a(Mg_a, Ti_{1-a})O_2$, DRYDEN et WADSLEY constatent un noircissement diffus sur certains diagrammes et supposent que, pour $a = 0,125$, lacune et ion Ba^{2+} occupent alternativement les sites pseudocubiques des tunnels.

Le phénomène de surstructure dans les phases de type hollandite est donc courant, mais n'a jamais fait l'objet d'une étude complète.

L'examen des diagrammes de cristal tournant et de BUEGER révèle un ordre partiel selon $\bar{c}$ dans $Tl_x(Mg_{x/2}, Ti_{1-x/2})O_2$ de type hollandite. Cette observation conforte la validité du modèle structural proposé. Elle prouve en outre qu'au moins dans une certaine mesure l'ordre dans un tunnel est relié à celui des autres tunnels puisque dans le cas contraire aucune réflexion de surstructure ne serait observable.

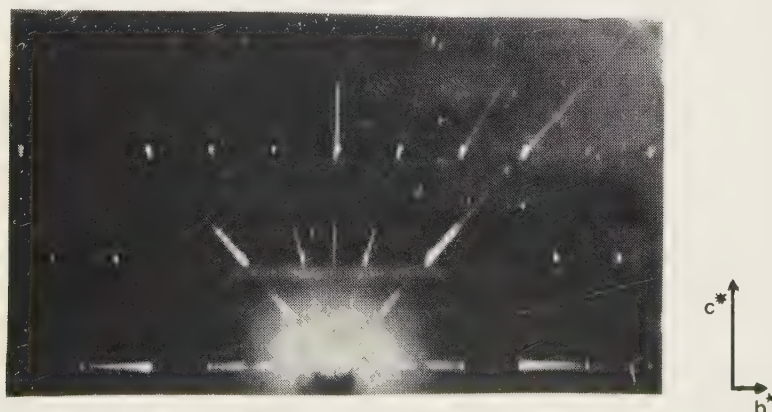


FIGURE 34

Diagramme de Buerger du plan Okl

.../...

Le diagramme de BUERGER du plan Okl, notamment, montre certaines caractéristiques des réflexions de surstructure (figure 34). Nous allons préciser ces caractéristiques et tenter de les interpréter (nous affecterons d'un prime tous les symboles relatifs à la surstructure).

. Les réflexions de surstructure sont larges et diffuses :

L'ordre parfait n'est pas atteint au sein d'un tunnel, ni entre les différents tunnels. La distance entre deux lacunes successives d'un tunnel n'est pas unique ; elle est probablement liée à la distribution des ions Mg^{2+} dans le réseau et, dans le cas du cristal soumis à l'étude structurale, serait le plus souvent égale à 6 c.

. Le noircissement des films est continu perpendiculairement à $\vec{c}$:

Aucune tache de surstructure ne peut être associée à une valeur entière ou finie de h et k ; seule peut être étudiée une variation selon $\vec{c}^*$. L'aspect de ces réflexions n'est pas modifié lorsqu'un refroidissement très lent des préparations est assuré.

Plusieurs interprétations peuvent être avancées ; tout se passe comme si les paramètres a et b étaient multipliés par une valeur telle qu'aucune tache de surstructure ne puisse être distinguée des taches voisines. Quelles que soient sa cause et sa nature, le désordre dans les directions $\vec{a}$ et $\vec{b}$ n'est pas total puisqu'un effet résultant est observé.

. La position des réflexions de surstructure varie légèrement selon le cristal employé

Pour rendre compte de la position des réflexions de surstructure observées, il est nécessaire d'effectuer un calcul de facteur de structure. Celui-ci, même dans l'hypothèse d'un ordre parfait nécessite la connaissance de e.

Nous avons effectué ce calcul pour 2 valeurs de e, l'une égale et l'autre légèrement différente de celle évaluée lors de l'étude

.../...

structurale ($X = 0,205$ et $e = 0,83 \text{ \AA}$). Ces valeurs peuvent cependant varier d'un cristal à un autre ou même au sein d'un cristal à l'échelle des microdomaines.

Pour ce calcul, titane et magnésium sont supposés répartis au hasard dans les mêmes positions, lacunes et atomes de thallium respectent un ordre parfait dans une maille élémentaire quadratique de même groupe spatial $I4/m$ telle que :

$$c' = c S$$

où S est l'ordre de la surstructure. La nature du désordre dans les directions $\vec{a}$ et $\vec{b}$ n'affecte en rien la validité de notre raisonnement. En effet dans la relation correspondant aux seules taches de surstructure,

$$F_{(h'k'l')} \propto f_{Tl} \sum_{i=1}^{S-1} \cos 2\pi l'z'_{Tl_i}$$

les facteurs de structure ne dépendent que des cotes z'_{Tl} des atomes de thallium, du facteur de diffusion f_{Tl} et du degré d'ordre.

Il est aisé de vérifier que les réflexions de surstructure ne proviennent pas du seul ordre entre les lacunes, en effet dans cette hypothèse les termes $\sum \cos 2\pi l'z'_{Tl_i}$ sont tous égaux pour $l' \neq n S$, si le thallium occupe le centre de sites pseudo-cubiques.

Les valeurs z'_{Tl} ont donc été déterminées en supposant les atomes de thallium régulièrement espacés, et s'écartant au plus de $e \text{ \AA}$ du centre d'un site.

Les valeurs de $(F_{(h'k'l')})^2$ (en unités arbitraires) sont indiquées sur le tableau XIII en fonction de l' . Le calcul a été effectué pour S égal à 6 et 7.

Les valeurs du tableau XIII indiquent que, lorsque $l' < 9$, la valeur de e influe peu sur les résultats qualitatifs obtenus :

.../...

l'	S = 6		S = 7	
	e = 0,83 Å	e = 0,77 Å	e = 0,83 Å	e = 0,77 Å
0	100	100	100	100
1	0,3	0,1	0,2	0,4
2	0,5	0,7	0,3	0,4
3	1,1	1,2	0,5	0,7
4	2,2	3,9	1,1	1,3
5	83	76	3,5	4
6	12	20	77	70
7	6,6	8,5	16	23
8	3,7	4,0	4,1	4,8

TABLEAU XIII - Valeurs théoriques $(F_{(h'k'l')})^2$

Une réflexion de surstructure doit apparaître si $l' = S - 1$, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

Le calcul indique également que d'autres réflexions auraient une intensité notable lorsque $l' = 2S - 1$, cependant dans ce cas les intensités sont plus sensibles à la valeur e estimée pour le calcul. Quoiqu'il en soit nous avons pu également vérifier la présence, sur les diagrammes de BUERGER, de réflexions correspondant à $l' = 2S - 1$.

Les résultats précédents peuvent être généralisés pour des valeurs de S différentes mais proches de 6 et 7. Ceci permet d'interpréter les variations des positions des réflexions de surstructure comme étant une conséquence de la variation de composition.

.../...

Sur la figure 35 sont représentées en fonction de l :

- . les positions des traînées de surstructure pour trois cristaux différents
- . les positions des réflexions de surstructure avec $l' = S - 1$ pour $S = 6$ et 7 (en traits pleins) et $S = 5, 8, 9$ (en traits pointillés).

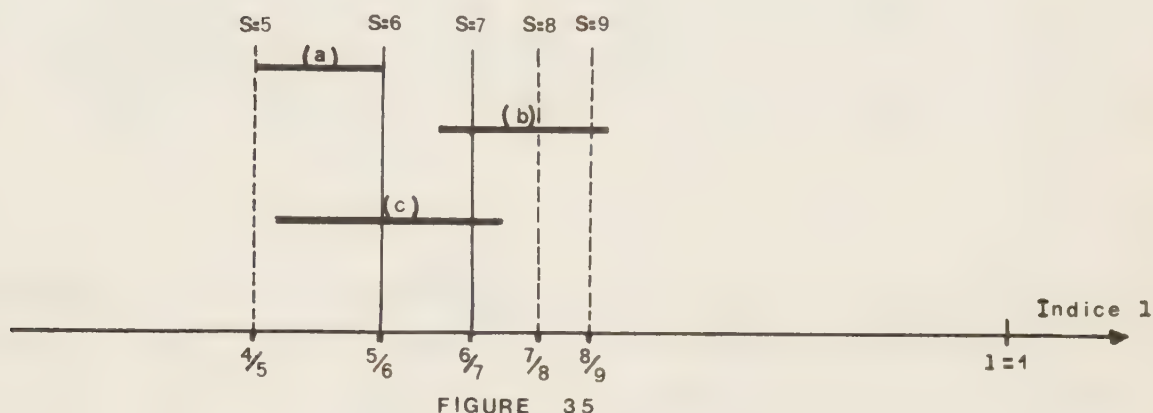


FIGURE 35

Les valeurs fractionnaires de l sont associées au phénomène de surstructure qui, à cause du faible degré d'ordre, doit être décrit en termes de probabilités.

Le cristal 1 soumis à l'étude structurale (segment (a) sur la figure 35) correspond à 82 % des sites pseudocubiques occupés, de sorte que deux lacunes successives, distantes en moyenne de $5,6c$, seraient le plus souvent distantes de $6c$ ou $5c$ (il est probable que des distances autres, telles $4c$ et $7c$, interviennent également mais sont moins fréquentes). Ceci est en très bonne concordance avec la position observée des réflexions de surstructure ($4/5 \leq l \leq 5/6$ sur la figure 35).

Le cristal 2 (segment (b) sur la figure 35) est beaucoup plus volumineux que le précédent. Selon les hypothèses énoncées, la position de ses réflexions de surstructure correspond à des

.../...

valeurs plus élevées de X ($X \simeq 0,22$) et de S (ordre de la sur-structure dominante) ainsi qu'à une distance moyenne $Tl - Tl$ plus faible.

b - Description de la structure

- Assemblage d'octaèdres
.....

La figure 36 représente la projection selon $[001]$ de l'édifice. L'assemblage d'éléments empruntés à la structure rutile s'effectue de façon à aménager des tunnels parallèles au sein desquels de vastes sites pseudocubiques sont disponibles. Les octaèdres MO_6

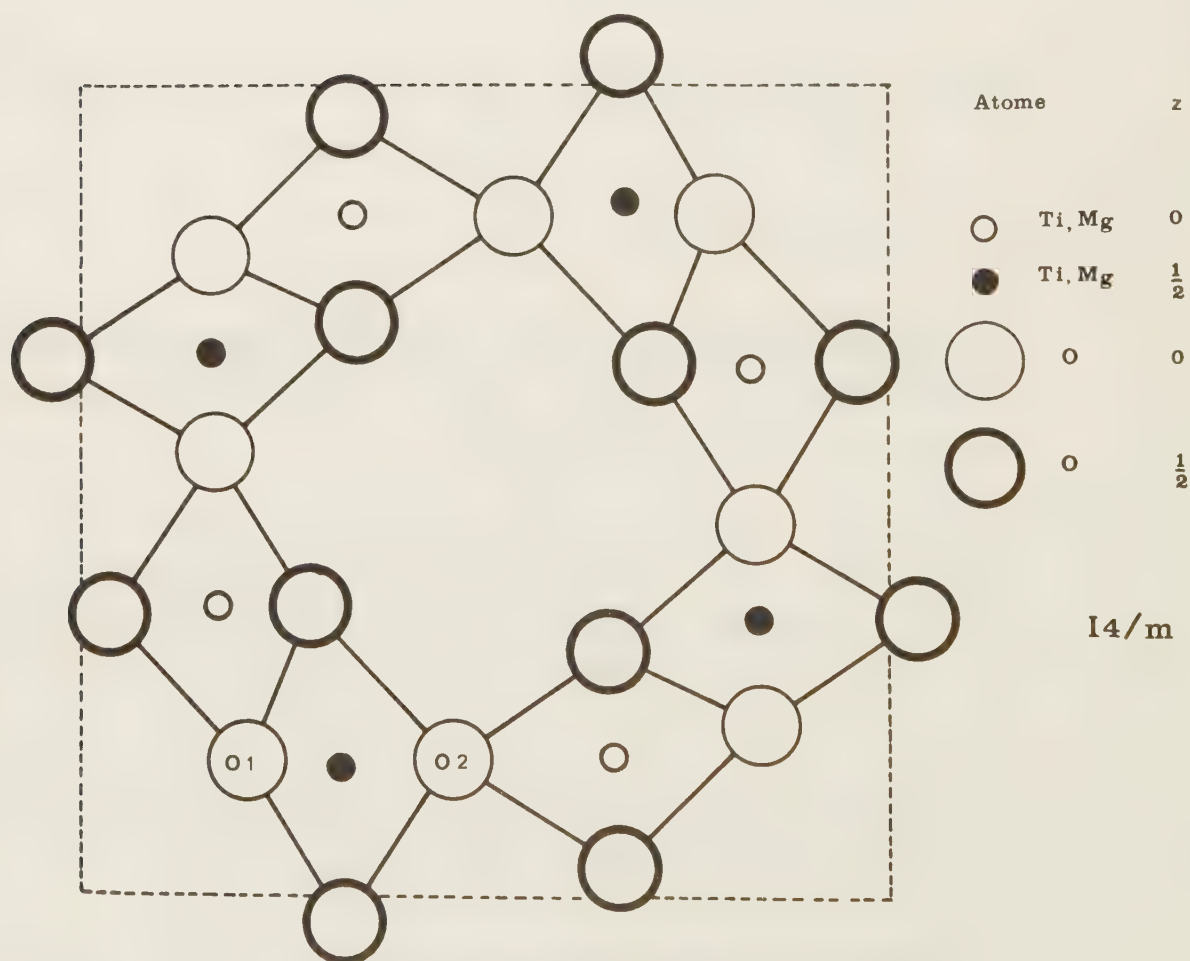


FIGURE 36

sont légèrement déformés : la distance moyenne (Mg, Ti) - O est égale à 1,975 (6) Å et les distances O - O sont comprises entre 2,59 (1) Å et 2,975 (2) Å.

Le tableau XIV indique les distances (Mg, Ti)-O dans un octaèdre MO_6 et l'environnement des positions 2b et 2a (I4/m) est précisé par la valeur de la distance qui intervient n fois dans cet environnement. La position 2b correspond au centre des sites pseudo-cubiques. La position 2a est à la frontière entre 2 sites pseudo-cubiques adjacents ; les valeurs du tableau XIV relatives à cette position suggèrent une certaine facilité de migration des ions Tl^+ dans les tunnels.

Distance	(Å)	n	Distance	(Å)	n	Distance	(Å)	n
(Mg,Ti)-O1	1,970(4)	2	2b - O1	3,021(5)	8	2a - O1	2,630(6)	4
-O2	1,978(4)	2	- O2	3,438(6)	4	- O2	3,750(6)	8
-O1'	2,030(6)	1						
-O2'	1,925(6)	1	2b - 2b	2,975(2)	2			

TABLEAU XIV

- Distances interatomiques et composition

Le modèle partiellement ordonné que nous avons décrit rend compte des observations expérimentales. Il associe étroitement certaines distances interatomiques à la composition en raison des répulsions entre ions Tl^+ . Nous avons vu que la valeur de e ne peut être déterminée avec précision et qu'en outre elle peut varier. Dans l'hypothèse d'un ordre parfait les plus faibles distances interatomiques mettant en jeu les ions Tl^+ s'expriment en fonction des paramètres e, S et c par les relations suivantes :

.../...

$$Tl - Tl = c + \frac{2e}{S-2}$$

$$Tl - 0 = \left[(2,63)^2 + \left(\frac{c}{2} - e \right)^2 \right]^{1/2}$$

Nous avons calculé les distances Tl - 0 (tableau XV) en suppo-
sant un ordre parfait dans chaque tunnel avec S = 6 et e = 0,83 Å.
Dans ce cas la plus courte distance Tl - Tl est égale à 3,39 Å.

Distance	(Å)	n	Distance	(Å)	n	Distance	(Å)	n
Tl 1 - 01	3,02	8	Tl 2 - 01	2,84	4	Tl 3 - 01	2,71	4
- 02	3,44	4	- 01'	3,25	4	- 01'	3,51	4
			- 02	3,46	4	- 02	3,54	4

TABLEAU XV - Distances Tl-0

Le tableau XVI indique les distances Tl - Tl calculées en fonction
de X en supposant e égal à 0,83 Å et un ordre parfait dans chaque
tunnel. Si cet ordre est imparfait, certaines distances Tl - Tl
sont inférieures aux valeurs figurant au tableau XVI qui repré-
sentent alors des distances moyennes pour des valeurs particulières
de X. Remarquons en outre que si X atteint des valeurs élevées,
les distances sont difficilement admissibles. Une augmentation de

X	0,208	0,215	0,219	0,222	0,225	0,233	0,237	0,25
S	6	7	8	9	10	15	20	
distance Tl - Tl Å	3,39	3,31	3,25	3,21	3,18	3,10	3,07	c

TABLEAU XVI - Distances Tl - Tl en fonction de X.

.../...

la valeur e impliquerait une légère augmentation de la distance Tl - Tl mais également une diminution de distances Tl - O qui deviendraient inférieures à $2,71 \text{ \AA}$.

- Discussion

La phase $\text{Tl}_{0,25} (\text{Mg}_{0,125}, \text{Ti}_{0,875}) \text{O}_2$ correspondrait à l'absence de lacunes dans les tunnels. Nous pensons qu'elle ne pourrait être synthétisée que par mise en oeuvre de hautes pressions. La valeur $X = 0,25$ impliquerait en effet que tous les ions Tl^+ soient en position 2b (voir tableau XIV) et possèdent dix proches voisins (8 O et 2 Tl) et quatre plus éloignés (4 O). L'examen des rayons ioniques (1) $r_{\text{O}^{2-}}^{\text{V}} \simeq 1,39 \text{ \AA}$, $r_{\text{Tl}^+}^{\text{VIII}} = 1,60 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Tl}^+}^{\text{XII}} = 1,76 \text{ \AA}$, montre que l'hypothèse de l'absence de lacunes impliquerait une interpénétration importante des nuages électro-niques des ions Tl^+ adjacents ($c = 2,975 \text{ \AA}$).

Au contraire, l'existence de lacunes, même en nombre restreint, permet l'établissement de distances interatomiques plus conformes à celles habituellement observées. Rappelons que dans la plupart des structures connues des composés du thallium I les distances Tl - Tl sont supérieures à $3,3 \text{ \AA}$; dans $\text{Tl}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ certaines distances Tl - Tl sont égales à $3,26 \text{ \AA}$; la distance moyenne Tl - O est alors de $2,96 \text{ \AA}$, la plus faible valeur étant égale à $2,71 \text{ \AA}$. Ces distances concordent bien avec celles du modèle décrit pour $\text{Tl}_x (\text{Mg}_{x/2}, \text{Ti}_{1-x/2}) \text{O}_2$. Dans les deux cas le doublet du thallium peut être considéré comme stéréochimiquement inerte.

Le tableau XVII permet de comparer certains résultats typiques concernant des phases de type II contenant K^+ , Rb^+ , Cs^+ ou Ba^{2+} . Les paramètres cristallins et la valeur maximale de x (x_m) sont précisés. Lorsque x_m n'a pas fait l'objet d'une étude, la valeur moyenne estimée de x figure entre parenthèses.

Le concept de rayon ionique demande à être utilisé avec une certaine souplesse; cependant les résultats obtenus dans le cas du thallium et l'examen du tableau XVII permettent de constater que

.../...

Phase	x_m ou (x)	a (Å)	c (Å)	R (Å)	Référence
$Tl_x(Mg,Ti)O_2$	$\approx 0,24$	10,18	2,975	1,60	ce travail
$K_x(Fe,Ti)O_2$	0,25	10,15	2,969	} $\approx 1,51$	(48)
$K_x Ti O_2$	0,25	10,17	2,958		(47)(48)
$Rb_x(Fe,Ti)O_2$	0,25	10,19	2,976	} 1,60	(48)
$Rb_x(Mg,Ti)O_2$	0,25	10,19	2,975		(48)
$Rb_x Ti O_2$	0,25	10,21	2,965		(47)(48)
$Cs_x(Fe,Ti)O_2$	(0,175)	10,28	2,968	} 1,76	(74)
$Cs_x Ti O_2$	?	10,32	2,92		(38)(47)
$Ba_x(Mg,Ti)O_2$	0,142	10,11	2,986	1,42	(45)

TABLEAU XVII - Caractéristiques de phases $M_x (B_y, Ti_{1-y}^{IV})O_2$ de type II.
(R = rayon ionique (1) de M en coordination 8).

certaines valeurs c sont nettement inférieures à 2 fois $VIII r_M^+$
et que $x_m = 0,25$ ne doit pas être atteint dans tous les cas.

. Cas du potassium

La valeur limite $x = 0,25$ est peut être atteinte dans le cas de nombreuses phases $K_x (B_y, Ti_{1-y})O_2$ de type hollandite. Lorsque $x < 0,25$, un ordre entre les lacunes doit tendre à s'établir, mais il est difficile a priori de faire une hypothèse sur la position des ions à l'intérieur des sites pseudocubiques.

.../...

. Cas du baryum

La valeur $x = 0,25$ n'a jamais pu être atteinte ni même approchée : tout au plus peut-on avoir 57 % des sites pseudocubiques occupés par des ions Ba^{2+} .

Dans $Ba_x (Mg_x, Ti_{1-x})O_2$, un ordre tend à s'établir puisque sur certains diagrammes DRYDEN et WADSLEY ont observé des traînées diffuses correspondant à une surstructure (45). Lorsque $0,125 < x \leq 0,142$, la répulsion $Ba^{2+} - Ba^{2+}$ peut entraîner un déplacement de certains ions Ba^{2+} par rapport au centre de leur site.

. Cas du rubidium

Selon BAYER et HOFFMAN la valeur limite $x = 0,25$ serait atteinte dans de nombreux composés $Rb_x (B_y, Ti_{1-y})O_2$ (48). Cependant leur étude expérimentale ne prouve pas cette affirmation. La méthode employée nous semble soulever le problème du seuil de détection par diffraction x d'une phase minoritaire dans un mélange.

Nous pensons que les résultats obtenus dans le cas du thallium peuvent être transposés aux composés du rubidium. Ceci est d'autant plus probable que les paramètres cristallins des composés $Rb_x (B_y, Ti_{1-y})O_2$ et $Tl_x (B_y, Ti_{1-y})O_2$ sont très voisins, ainsi que les encombrements de Tl^+ et Rb^+ .

Cette interprétation est renforcée par le fait que REID, MUMME et WADSLEY ont préparé la phase isotype des précédentes $Rb_x (Mn_x, Ti_{1-x})O_2$ avec $0,15 < x < 0,225$ (37).

. Cas du césium

Plusieurs auteurs s'accordent pour constater que pour les phases $Cs_x (B_y, Ti_{1-y})O_2$ de type II, la valeur limite $x = 0,25$ n'est pas atteinte (48) (74). La détermination des valeurs limites de x est là encore très délicate ; REID et WATTS indiquent une composition typique : $Cs_{0,175} (Fe_{0,175}, Ti_{0,825})O_2$: environ 2/3 des sites

.../...

pseudocubiques sont occupés par le césium (38). Nous pensons que, comme dans le cas du thallium, un ordre doit être envisagé ainsi que des déplacements d'ions Cs^+ par rapport au centre de leur site.

- Conclusion

La structure hollandite admet une grande souplesse dans les substitutions : formulée A_xBO_2 , elle correspond à de petits cations B au sein d'octaèdres BO_6 analogues à ceux du rutile. A est le plus souvent un cation portant une ou deux charges ; il doit être relativement volumineux compte-tenu de la taille des tunnels. En effet les phases Na_xBO_2 adoptent le plus souvent un édifice de type différent (38). Parallèlement, parmi les alcalino-terreux, le calcium se distingue du strontium et du baryum qui forment des composés de type hollandite.

Une caractéristique importante de l'édifice est la présence dans des tunnels de files d'ions très proches les uns des autres, ce qui implique la présence de lacunes lorsque ces ions sont volumineux (Cs^+ , Tl^+ et probablement Rb^+), ou lorsqu'ils portent deux charges positives (Ba^{2+} , Sr^{2+}).

La structure hollandite constitue un édifice très compact dont la formation est parfois favorisée par mise en oeuvre de hautes pressions (50) : le chauffage à 900°C , sous une pression de 100 kilobars, d'aluminosilicate de K, Sr ou Ba ou d'aluminogermate de Na, K ou Rb permet d'observer la transformation en phases de type hollandite. La détermination des paramètres cristallins ($a \leq 9,78 \text{ \AA}$ et $c \leq 2,86 \text{ \AA}$) indique une interpénétration des nuages électroniques des ions alcalins ou alcalino-terreux.

.../...

X - PHASE $Tl_x (Mg_{x/2}, Ti_{1-x/2}) O_2$ DE TYPE I

Cette phase, de couleur jaune pâle, est insensible à froid à l'action de l'eau et des acides. Sa mise en solution peut être effectuée en milieu sulfurique, à chaud.

Nous avons vu que la formulation moyenne est proche de : $Tl_{0,4} (Ti_{0,8}, Mg_{0,2}) O_2$. La valeur $x = 0,50$ correspondrait à la teneur maximale compatible avec le type structural. L'étude de cette phase a été limitée à l'analyse radiocristallographique, la préparation quantitative n'ayant pas pu être réalisée. Particulièrement il n'a pas été possible de déterminer les limites du domaine de non stoechiométrie. Notons que REID, MUMME et WADGLEY estiment que les valeurs extrêmes de x pour les phases $A_x (B_y, Ti_{1-y}) O_2$ sont $x = 0,3$ et $x = 0,4$ avec $A = Rb$ ou Cs , $B = Mn, Sc, Al, Fe, Mg$ (37).

1 - Etude radiocristallographique

Les cristaux de la phase $Tl_x (Mg_{x/2}, Ti_{1-x/2}) O_2$ ont le plus souvent la forme de plaquettes légèrement allongées ; leur clivage en lamelles très fines est aisé.

a - Maille élémentaire

La symétrie est orthorhombique. Les paramètres sont indiqués au tableau XVIII où figurent également ceux de plusieurs phases isotypes (37) (38).

La comparaison des valeurs du tableau XVIII montre dans le cas du césium une valeur plus grande du paramètre a que dans le cas du rubidium. Les paramètres b et c varient peu.

b - Groupe spatial

La condition d'existence observée :

$$h \ k \ l : h + k + l = 2n$$

est compatible avec les groupes spatiaux : $Immm$, $Imm2$, $I2_12_12_1$ et $I222$.

.../...

Phase	x	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$Tl_x(Mg,Ti)O_2$	0,4	15,99 (7)	3,819 (13)	2,987 (7)
$Rb_x(Mn,Ti)O_2$	0,37 ₅	15,92	3,934	2,933
$Rb_x(Sc,Ti)O_2$	0,33 ₅	16,35	3,870	3,039
$Cs_x(Mn,Ti)O_2$	0,35	16,847	3,924	2,933
$Cs_x(Sc,Ti)O_2$	0,33 ₅	17,254	3,857	3,035
$Cs_x(Mg,Ti)O_2$	0,35	17,040	3,821	2,981
$Cs_x(Fe,Ti)O_2$	0,33 ₅	17,102	3,805	2,972
$Cs_x(Al,Ti)O_2$	0,35	17,234	3,814	2,964
$Cs_x Ti O_2$	0,35	18,02	3,84	3,01

TABLEAU XVIII - Quelques caractéristiques de phases

$M_x^I (B_y, Ti_{1-y}^{IV})O_2$ de type I.

L'absence d'effet décelable en doublage de fréquence et piézoélectricité rend probable un groupe spatial centrosymétrique.

L'étude détaillée de cette phase nous a conduit à mettre en évidence un phénomène d'ordre qui n'est pas signalé dans les travaux antérieurs.

.../...

2 - Surstructure(*)

Des réflexions correspondant à une surstructure ont été observées pour tous les cristaux étudiés. Le noircissement des films est diffus même lorsqu'un refroidissement très lent des préparations est assuré.

Le diagramme de BRAGG indique clairement que le paramètre b doit être doublé ($b' = 2b = 7,64 \text{ \AA}$).

Selon la direction du paramètre c ($2,987 \text{ \AA}$) se manifeste une surstructure très analogue à celle décrite dans le cas de la phase II quant à la position, l'aspect et la largeur des réflexions de surstructure :

Les traînées (observées pour $k' = 0,1$ et 2) correspondent à un phénomène d'ordre mais il n'est pas possible d'attribuer un indice h à une réflexion donnée puisque seules des traînées sont observées.

Il existe de très grandes similitudes entre les traînées de diffraction relatives aux phases I et II, mais au lieu d'envisager l'ordre dans des tunnels puis l'ordre entre tunnels il faut pour la phase I traiter de l'ordre bidimensionnel au sein de couches de thallium puis de l'ordre entre ces couches. Distances de $8 \text{ \AA}$ environ, ces couches d'ions Tl^+ sont séparées par des doubles couches d'octaèdres. L'ordre d'une couche est peu corrélé à celui des couches adjacentes. Chaque couche est constituée de files d'ions Tl^+ parallèles et distantes de $3,82 \text{ \AA}$.

Environ $1/5$ des sites pseudocubiques de chaque couche sont vacants et la situation dominante est telle que : $c' = 5 c$. (Une surstructure d'ordre 6 doit également intervenir localement car les larges traînées observées correspondraient à une valeur 1 fractionnaire telle que $4/5 \leq 1 \leq 5/6$).

Nous affectons du signe ' tous les symboles relatifs à la surstructure.

Comme dans le cas de la phase II les ions Tl^+ n'occupent pas obligatoirement le centre des sites pseudocubiques et une configuration de moindres répulsions est adoptée.

Le modèle proposé peut être centrosymétrique. Il existe de grandes analogies entre les files d'ions des phases I et II tant au point de vue disposition que degré de désordre.

3 - Discussion

La structure de la phase $Rb_x(Mn_x, Ti_{1-x})O_2$ ($x \simeq 0,375$) fut étudiée par REID, MUMME et WADSLEY en 1968 (37). La figure 37 et le tableau XIX résument les résultats que ces auteurs ont obtenus à partir de 50 réflexions indépendantes mesurées à l'aide d'une chambre de WEISSENBERG.

Symétrie orthorhombique : $a = 15,92 \text{ \AA}$, $b = 3,934 \text{ \AA}$, $c = 2,933 \text{ \AA}$ groupe spatial : Imm2.					
Atome	Position	x	y	z	B ($\text{\AA}^2$)
x Rb	2a	0	0	0	2,8 (5)
(Mn, Ti)	4d	0,3126 (12)	0	0,625 (8)	2,0 (3)
O1	4d	0,386 (3)	0	0,098 (27)	0,0 (13)
O2	4d	0,222 (4)	0	0,164 (30)	0,8 (13)

TABLEAU XIX - Phase $Rb_x(Mn_x, Ti_{1-x})O_2$ ($x = 0,375$).

.../...

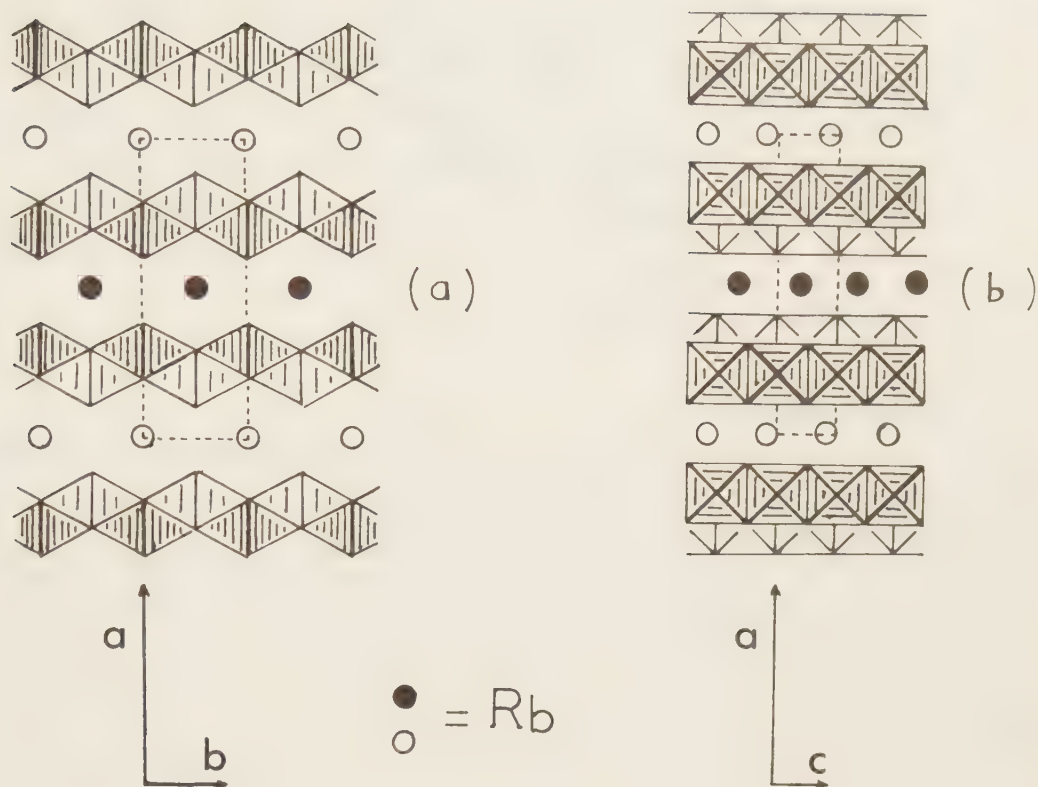


FIGURE 37: TYPE I

Lors de l'affinement de cette structure seuls ont été envisagés les groupes spatiaux Immm et Imm2. Dans ce dernier cas le facteur R s'abaisse à 10,1 %. Compte-tenu des écarts types obtenus l'assemblage d'octaèdres peut être considéré comme centrosymétrique. Les ions Rb^+ , en s'éloignant d'environ 0,37 Å du centre de leur site pseudocubique, seraient seuls responsables de la non centrosymétrie.

La méthode employée par REID, MUMME et WADSLEY ne leur permettait pas de poursuivre plus loin cette étude. Il est certain qu'un facteur R du même ordre (10 %) peut être atteint dans le cadre du groupe centrosymétrique Immm si l'on envisage un phénomène d'ordre entre les lacunes et des distances $\text{Rb}^+ - \text{Rb}^+$ supérieures à 2,93 Å. En d'autres termes un modèle avec une surstructure analogue à celle que nous avons proposée pour les phases II et I est très probable. Le fait qu'aucune réflexion de surstructure n'ait pu être décelée par les auteurs antérieurs indiquerait alors un désordre total entre les configurations des différentes couches d'ions Rb^+ .

... ' ...

Des phases de type I ont pu être préparées qui contiennent du rubidium, du césium ou du thallium. Nous pensons que le paramètre de l'ordre de $2,98 \text{ \AA}$ commun à ces phases n'implique pas des distances $M^+ - M^+$ aussi faibles. Les lacunes jouent un rôle structural essentiel en ce sens, si bien que la formulation limite $M_{0,5}(B_y, Ti_{1-y})O_2$ ($M = Rb, Tl$ ou Cs) ne devrait pas être atteinte sous pression normale.

4 - Conclusion

Les phases de type I n'avaient été mises en évidence que lorsque l'ion monovalent était Rb^+ ou Cs^+ . Nous avons pu préparer une phase de ce type pour Tl^+ . L'interprétation de nos résultats conduit à remettre en cause le modèle structural proposé par les auteurs antérieurs.

C O N C L U S I O N
e t
P E R S P E C T I V E S

L'étude des systèmes $\text{Tl}^{\text{I}}\text{-O-Ti}^{\text{IV}}$ et $\text{Tl}^{\text{I}}\text{-O-Sn}^{\text{IV}}$ a été entreprise. Plusieurs phases ont été préparées et identifiées. L'étude structurale a été particulièrement développée et a permis de mettre en évidence trois nouveaux types d'édifice cristallin. Deux phases non stoechiométriques $\text{Tl}_x(\text{Mg}_{x/2}, \text{Ti}_{1-x/2})\text{O}_2$ correspondant à des valeurs x voisines de 0,2 et 0,4 ont également été préparées. Leur étude radio-cristallographique a révélé un phénomène d'ordre qui a pu être interprété.

Il n'y a pas systématiquement relation d'isotypie entre les composés du thallium I et ceux des alcalins de même formulation. Les résultats acquis au laboratoire montrent que de telles relations se manifestent souvent lorsque la teneur en thallium est faible. Les arrangements de polyèdres SnO_6 , TiO_6 ou TiO_5 que nous avons mis en évidence présentent tous certaines parentés structurales avec ceux des titanates alcalins.

Les résultats obtenus contribuent à la connaissance des caractéristiques cristallochimiques des composés du thallium I. Ils remettent en cause certaines hypothèses ou certains résultats antérieurs:

- La détermination de la structure d'un tétratitanate conduit à remettre en question l'existence d'une non stoechiométrie entre les trititanates et hexatitanates alcalins (11).
- L'étude de phases $\text{Tl}_x(\text{Mg}_{x/2}, \text{Ti}_{1-x/2})\text{O}_2$ nous a conduit, pour ce qui concerne les composés homologues des alcalins, d'une part à douter de certaines de leurs formulations limites, d'autre part à proposer des modèles structuraux différents, notamment pour la phase $\text{Rb}_x(\text{Mn}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_2$ de type I.

.../...

Il est intéressant d'examiner l'environnement du thallium I à la lumière de considérations simples, développées par ORGEL et conduisant à un calcul de l'effet du champ cristallin sur les cations de métaux lourds des groupes B (3) :

ORGEL envisage, pour un modèle octaédrique par exemple, les déformations de l'environnement d'un ion porteur d'un doublet. La faible différence entre les énergies des orbitales s et p permet de prévoir que toute éventuelle déformation serait non centrosymétrique. Certaines des déformations prévues par ORGEL caractérisent assez bien l'environnement du thallium dans Tl_2SnO_3 et Tl_2TiO_3 .

Le problème de savoir si de telles déformations apparaîtront ou non, traité sur la base d'un modèle électrostatique simple, met en compétition, d'un côté l'énergie de polarisation, de l'autre le travail des forces de rappel tendant à rétablir un modèle centrosymétrique. L'énergie de polarisation E_p est proportionnelle à la polarisabilité α du cation central et inversement proportionnelle à R^6 , R étant la distance anion-cation. Les valeurs de α dans la série Tl^I , Pb^{II} , Bi^{III} , Te^{IV} et celles de $\frac{1}{R^6}$ évoluent en sens inverse. L'effet prédominant en ce qui concerne l'énergie de polarisation est celui de la distance R , de sorte que les valeurs E_p les plus faibles sont obtenues dans le cas du thallium. Si l'on admet que les constantes de force de rappel sont toujours moins sensibles que l'énergie E_p à la variation de R , l'activité stéréochimique du doublet doit croître lorsqu'on passe de Tl^I à Te^{IV} . L'hypothèse précédente concernant les sensibilités relatives aux variations de R , d'une part de E_p , d'autre part des constantes de force de rappel, est confirmée par l'évolution constatée lorsque, pour un élément B donné, on passe des fluorures aux chlorures ou des oxydes aux sulfures : l'environnement est moins déformé dans le cas des chlorures et des sulfures, c'est à dire lorsque R est plus grand. C'est ainsi par exemple que le doublet du plomb est stéréochimiquement actif dans PbO alors que PbS a une structure de type $NaCl$.

Ces considérations expliquent le comportement du thallium I dans ses composés oxygénés : il se situe au sein de la classification périodique, dans une zone frontière en ce qui concerne le rôle stéréochimique du doublet solitaire.

.../...

ANDERSSON et ASTRÖM ont montré que l'encombrement d'un doublet solitaire dans des composés solides de Pb^{II} , Sb^{III} , ou Te^{IV} est comparable à celui de F^- ou O^{2-} (71). Dans cette hypothèse, ces auteurs considèrent que l'ion M^{n+} est assimilable du point de vue encombrement à l'ion $\text{M}^{(n+2)+}$ (75).

Ces considérations stériques ne peuvent être directement transposées au cas du thallium. Il faut admettre que tous les états intermédiaires sont a priori possibles entre les états extrêmes : doublet stéréochimiquement "inerte" (réparti de façon à peu près sphérique autour du noyau) et doublet "actif" (assimilable à un petit anion très proche du thallium). Les résultats exposés dans ce mémoire montrent en effet que dans $\text{Tl}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ et dans les phases $\text{Tl}_x(\text{Mg}_{x/2}, \text{Ti}_{1-x/2})\text{O}_2$ le doublet est "inerte" et que dans Tl_2TiO_3 et Tl_2SnO_3 le doublet est "actif". Il est cependant impossible dans ces deux phases d'assimiler l'encombrement de l'ion Tl^+ à celui d'un ion Tl^{3+} associé à un doublet aussi volumineux qu'un anion comme F^- ou O^{2-} . On peut estimer que les encombrements des doublets sont peu différents dans Tl_2TiO_3 et Tl_2SnO_3 (environ égaux à 0,6 fois celui de l'ion F^-), de même que dans Tl_2O (5) et dans plusieurs phases préparées au laboratoire (6) (7) (9).

Les légères variations d'encombrement observées peuvent être attribuées aussi bien aux caractéristiques des types d'édifice adoptés qu'à la nature des liaisons mises en jeu. On peut considérer d'une façon générale que dans les composés oxygénés du thallium I l'activité stéréochimique du doublet est liée au caractère covalent des liaisons $\text{Tl} - \text{O}$. Ceci peut être déduit de la comparaison des diverses structures connues à ce jour, et de la généralisation de résultats d'études R.M.N. concernant des phosphates de thallium I (76).

Nous comptons poursuivre notre étude notamment par la détermination de constantes diélectriques et d'éventuelles propriétés ferroélectriques. ORGEL suggère en effet que l'interaction s-p puisse être responsable de telles propriétés dans des composés où le doublet du thallium est actif (3).

La nature de la liaison thallium-oxygène dans les phases des systèmes $\text{Tl}^{\text{I}}\text{-O-M}$ dépend largement de la teneur en thallium. Elle dépend probablement aussi de la nature des liaisons M-O. Nous pensons que l'étude de l'ensemble des phases préparées au laboratoire pourra permettre de tester la validité de cette hypothèse.

REFERENCES

- (1) R.D. SHANNON et C.T. PREWITT
Acta Cryst., B25, 925, (1969).
- (2) F. SEITZ
J. Chem. Phys., 6, 150, (1938).
- (3) L.E. ORGEL
J. Chem. Soc., 3815, (1959).
- (4) G. ORY, J.L. FOURQUET, C. JACOBONI, J.P. MIRANDAY et R. DE PAPE
C.R. Acad. Sc., 273C, 747, (1971).
- (5) H. SABROWSKY
Z. anorg. allg. Chem., 381 (3), 266, (1971).
- (6) R. MARCHAND et M. TOURNOUX
C.R. Acad. Sc., 277 C, 863, (1973).
- (7) R. MARCHAND, Y. PIFFARD et M. TOURNOUX
C.R. Acad. Sc., 276 C, 177, (1973).
- (8) Y. PIFFARD
Thèse NANTES (1973).
- (9) M. GANNE et M. TOURNOUX
C.R. Acad. Sc., 276 C, 1755, (1973).
- (10) R. GILLESPIE et R. NYHOLM
Quart. Rev., 11, 339, (1957).
- (11) S. ANDERSSON et A.D. WADSLEY
Acta Cryst., 15, 194, (1962).
- (12) J.A. WATTS
J. Solid State Chem., 1 (3-4), 319, (1969).
- (13) A.D. WADSLEY et W.G. MUMME
Acta Cryst., B 24, 392, (1968).
- (14) K.L. BERRY, V.D. AFTANDILIAN, W.W. GILBERT, H.P. MEIBOHM et H.S. YOUNG
J. Inorg. Nucl. Chem., 14, 231, (1960).
- (15) H.G. DRESDNER et M.J. BUERGER
Z. für Krist., 117 (8), 411, (1962).

.../...

- (16) M. TOURNOUX et A. HARDY
C.R. Acad. Sc., 258, 1811, (1964).
- (17) O. SCHMITZ-DUMONT, A. NEUHAUS et H. RECKHARD
Forschungsber - Wirtsch. Verkehrsministeriums Nordrhein Westfalen,
48, 190, (1955).
- (18) S. ANDERSSON et A.D. WADSLEY
Nature, 187, 499, (1960).
- (19) M. DEVALETTE
Thèse BORDEAUX (1970).
- (20) M. TOURNOUX
Ann. Chim., 9, 579, (1964).
- (21) B.M. GATEHOUSE et D.J. LLOYD
J. Chem. Soc., D 13, 727, (1969).
- (22) W. SCHARTAU et R. HOPPE
Naturwiss., 60, 105, (1973).
- (23) M. JANSEN et R. HOPPE
Naturwiss., 60, 104, (1973).
- (24) M. TOURNOUX et M. DEVALETTE
Bull. Soc. Chim. France, 8, 2337, (1965).
- (25) P. HAGENMULLER et M. TOURNOUX
C.R. Acad. Sc., 257, 154, (1963).
- (26) C. GICQUEL, M. MAYER et R. BOUAZIZ
C.R. Acad. Sc. 257 C, 1427, (1972).
- (27) KUTOHN, VULIKH, DURZ et SHAMMASOVA
Izv. Akad. Nank. S.S.S.R. Neorg. Mater, 2 (10), 1803, (1966).
- (28) I.N. BELYAEV et A.G. BELYAEV
Zh. Neorg. Khim., 10 (2), 467, (1965).
- (29) V.G. BATYGIN
Russian Journal of Inorg. Chem., 12 (6), 762, (1967).
- (30) G.D. PATTERSON et H.M. STARK
U.S. Patent n° 2757069 (31.7.1956).
- (31) M. MAYER
Thèse ROUEN (1971).
- (32) K. WEFERS
Metall., 25 (3), (1971).
- (33) F. BARBLAN
Schweiz. Min. Petrogr. Mitt., 23, 294, (1943).
- (34) S. ANDERSSON et A.D. WADSLEY
Acta Chem. Scand., 15 (3), 663, (1961).

- (35) S. ANDERSSON et A.D. WADSLEY
Acta Cryst., 14, 1245, (1961).
- (36) O. SCHMITZ-DUMONT et H. RECKHARD
Monat. Chem., 90, 134, (1959).
- (37) A.F. REID, W.G. MUMME et A.D. WADSLEY
Acta Cryst., B 24, 1228, (1968).
- (38) A.F. REID et J.A. WATTS
J. Solid State Chem., 1, 310, (1970).
- (39) A. BYSTROM et A.M. BYSTROM
Acta Cryst., 3, 146, (1950).
- (40) K. NORRISH
Mineral Mag., 29, 496, (1951).
- (41) H. STRUNZ
Neues Jahrb. Mineral Mh., 116, (1963).
- (42) W. BUSER, P. GRAF et W. FEITKNECHT
Helv. Chim. Acta, 37, 2322, (1954).
- (43) O. GLEMSER, G. GATTOW et M. MEISIEK
Z. anorg. allg. Chem., 309, 1, (1961).
- (44) G. GATTOW et O. GLEMSER
Z. anorg. allg. Chem., 309, 121, (1961).
- (45) J.S. DRYDEN et A.D. WADSLEY
Trans. Farad. Soc., 54, 1574, (1958).
- (46) J.P. PARANT, R. OLAZCUAGA, M. DEVALETTE, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER
J. Solid State Chem., 3, 1, (1971).
- (47) M. LUNDBERG et S. ANDERSSON
Acta Chem. Scand., 18 (3), 817, (1964).
- (48) G. BAYER et W. HOFFMAN
Amer. Mineralogist, 51, 511, (1966).
- (49) C. MAYER, M. MAYER, G. PEREZ et R. BOUAZIZ
C.R. Acad. Sc., 277 C, 275, (1973).
- (50) A.F. REID et A.E. RINGWOOD
J. Solid State Chem., 1 (1), 6, (1969).
- (51) G. DITTRICH et R. HOPPE
Z. anorg. allg. Chem., 368, 262, (1969).
- (52) S. ANDERSSON et A.D. WADSLEY
Acta Cryst., 15, 201, (1962).
- (53) S.R. SAGI et K.V. RAMANA
Talanta, 16, 1217, (1969).

- (54) L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER
Brevet C.N.R.S. N° 72 118 (1966).
- (55) W.H. ZACHARIASEN
Acta Cryst. 16, 1139, (1963).
- (56) V. VAND, P.F. EILAND et R. PEPINSKY
Acta Cryst., 10, 303, (1957).
- (57) J.D. LEE et H.W. PAKES
Acta Cryst., 25 A, 712, (1969).
- (58) W. COCHRAN et H.B. DYER
Acta Cryst. 5, 634, (1952).
- (59) C.T. PREWITT
Fortran IV Full Matrix Crystallographic Least Squares Program,
SFLS5 (1966).
- (60) R. MARCHAND
Thèse NANTES (1971).
- (61) P. HAGENMULLER, C. FOUASSIER, M. DEVALETTE et M. TOURNOUX
International symposium held at NOTTINGHAM (19-22 juillet 1966),
The Chemical Society, Special Publication n° 22, 483 (1967).
- (62) M. TOURNOUX
non publié.
- (63) M. BOUCHAMA
Thèse NANTES (1973).
- (64) W.C. HAMILTON
Acta Cryst., 18, 502, (1965).
- (65) F. HOLZBERG, A. REISMAN, M. BERRY et M. BERHENBILT
J. Amer. Chem. Soc., 78, 1536, (1956).
- (66) H.T. EVANS et S. BLOCK
Inorg. Chem., 5, 1808, (1966).
- (67) H.T. EVANS
Z. für Krist., 114, 257, (1960).
- (68) M. GUILLEN et E.F. BERTAUT
C.R. Acad. Sc., 262 B, 962, (1966).
- (69) P.B. MOORE et J. LOUISNATHAN
Science, 156, 1361, (1967).
- (70) W.G. MUMME et A.D. WADSLEY
Acta Cryst., B 24, 1327, (1968).
- (71) S. ANDERSSON et A. ASTROM
NBS Special Publication 364, Solid State Chemistry, Proceedings of 5th
Materials Research Symposium (juillet 1972).

- (72) A. WEISS et A. WEISS
Angew. Chem., 72 (12), 413, (1960).
- (73) B. MUKHERJEE
Acta Cryst., 17, 1325, (1964).
- (74) T. BIRCHALL, N.N. GREENWOOD et A.F. REID
J. Chem. Soc. (A), 16, 2382, (1969).
- (75) S. ANDERSSON, A. ASTRÖM, J. GALY et G. MEUNIER
J. Solid State Chem., 6, 187, (1973).
- (76) V.L. KOLDITZ et E. WAHNER
Z. anorg. allg. Chem., 400, 161, (1973).
- (77) D. ROGERS et R.H. MOFFET
Acta Cryst., 2, 1037, (1956).
- (78) E.W. HUGHES
J. Amer. Chem. Soc., 63, 1737, (1941).

A N N E X E I

I - EXTINCTION

Le facteur d'extinction secondaire peut être pris en considération. La correction des facteurs de structure est faite selon :

$\frac{F_{\text{corrigé}}}{F} = 1 + p.I. \beta(2\theta)$ où p est un paramètre affinal, I l'intensité brute et $\beta(2\theta)$ une valeur caractéristique de chaque réflexion (généralement très voisine de l'unité) calculée selon la relation proposée par ZACHARIASEN (55).

$$\beta(2\theta) = \frac{(1 + M^2) (1 + M^2 \cdot \cos^4 2\theta)}{(1 + M^2 \cos^2 2\theta)^2} \times \frac{A^{*'}(2\theta)}{A^{*'}(2\theta)_{\theta=0}}$$

où M est $\cos 2\theta_m$ (θ_m = angle du monochromateur) et $A^{*'}(2\theta)$ la dérivée du facteur de transmission par rapport à μR pour l'angle θ .

Si la forme du cristal est quelconque, on suppose :

$$\frac{A^{*'}(2\theta)}{A^{*'}(2\theta)_{\theta=0}} \simeq 1$$

II - LORENTZ-POLARISATION

Nous utilisons les relations classiques tenant compte de l'effet polarisant du monochromateur. Les corrections sont effectuées sur l'intensité moyenne des réflexions équivalentes.

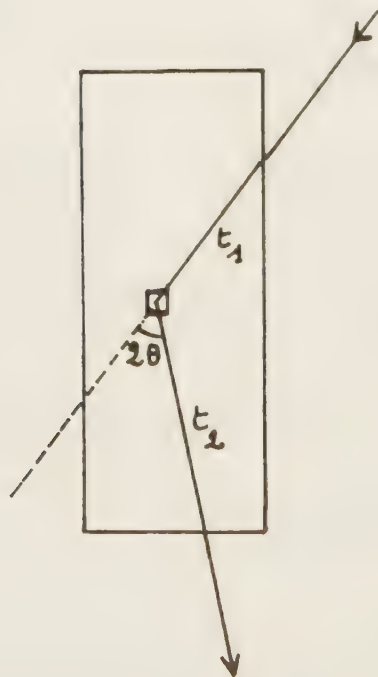
.../...

III - ABSORPTION (MESURES SUR CHAMBRE DE WEISSENBERG)

Les cas de la sphère et du cylindre sont classiques (Tables Internationales de Cristallographie, Volume II). Nous avons également pu traiter le cas du prisme droit, à base rectangulaire, allongé selon la direction de rotation : lorsque l'angle d'inclinaison μ est nul, le problème à traiter est bidimensionnel. Si le cristal est fin, ou pour de faibles valeurs de μ , la méthode demeure valable à $\mu \neq 0$.

Le programme TRANS, écrit au laboratoire par MARCHAND, calcule le facteur de transmission en considérant un rectangle divisé en n éléments carrés de même surface (77). Si μ représente le coefficient d'absorption linéaire :

$$A = \frac{I}{I_0} = \frac{1}{V} \int_V \exp(-\mu t) dv \neq \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \exp(-\mu(t_{1i} + t_{2i}))$$



L'établissement de courbes $A = f(2\theta)$ pour différentes orientations du cristal avec $300 < n < 500$ permet d'effectuer des corrections satisfaisantes.

A N N E X E I I

Les informations fournies par le diffractomètre automatique NONIUS CAD 3 ont pour support des bandes perforées. Périodiquement les valeurs perforées se rapportent à une réflexion standard. Les programmes suivants s'effectuent l'un après l'autre sur ordinateur IBM 1130

I - PROGRAMME BANDE

Ce programme permet de traiter les informations et de placer les résultats sur un fichier disque. Chaque enregistrement disque est caractérisé par les indices hkl, l'intensité IB corrigée du fond continu, le rapport de l'écart type sur l'intensité à l'intensité $\frac{\sigma(I)}{I}$, ainsi qu'un indice IBLOC permettant de connaître entre quelles réflexions standards est situé l'enregistrement.

$$\text{Dans la relation } \frac{\sigma(I)}{I} = \left[\frac{I + \tau^2(F1 + F2)}{I - \tau(F1 + F2)} \right]^{1/2}$$

τ est le rapport temps de comptage de l'intensité I sur temps de comptage des fonds continus (F1 et F2). $\frac{\sigma(I)}{I}$ peut dès ce stade constituer un critère de rejet de la réflexion.

II - PROGRAMME ECHST

Ce programme permet de corriger les intensités d'éventuelles fluctuations systématiques (telles des variations d'intensité du faisceau incident). Pour ce faire, on étudie la variation d'intensité (IS) des standards par rapport à leur intensité moyenne ($\overline{IS}$). Le facteur de correction est alors pour toutes les réflexions mesurées entre deux standards successifs i et i + 1:

... / ...

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\overline{IS}_i}{IS_i} + \frac{\overline{IS}_{i+1}}{IS_{i+1}} \right)$$

III - PROGRAMME VERMO

Ce programme calcule la moyenne entre les intensités équivalentes, quelque soit le groupe de LAUE. Il évalue la valeur $\frac{\sigma(I)}{I}$ pour l'intensité moyenne.

IV - PROGRAMME COSTO

Il a pour principales fonctions (optionnelles) de corriger les intensités (LORENTZ polarisation et absorption) et de créer certains fichiers exploitables par d'autres programmes. Il calcule notamment $\beta(2\theta)$ (voir Annexe I) et les facteurs de diffusion. A ce stade également peut intervenir un test de rejet ayant pour critère $\frac{\sigma(I)}{I}$.

A N N E X E I I I

I - PROGRAMME DUC

Nous avons écrit ce programme qui peut être exécuté par un ordinateur IBM 1130 (8K). Il permet l'affinement par moindres carrés des facteurs d'échelle et des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope (40 paramètres pour 25 positions indépendantes au maximum).

1 - DUC fait appel aux sous programmes :

- DONNX : Lit toutes les données (sauf les valeurs H, K, L, FO, $\frac{\sigma(I)}{I}$ et les facteurs de diffusion qui sont sur fichier disque) et initialise les principaux tableaux.
- OMEGA : La fonction minimisée est $\sum w (FO - Z |FC|)^2$.
OMEGA permet le calcul de $\sqrt{w}$, pour chaque réflexion, selon le schéma de pondération relative de HUGHES (78).
Dans les relations

$$\begin{array}{ll}
 \frac{FO}{Z} \ll F1 & \sqrt{w} = \frac{1}{4} \\
 F1 < \frac{FO}{Z} \ll F2 & \frac{1}{4} \sqrt{w} < 1 \\
 F2 < \frac{FO}{Z} \ll F3 & \sqrt{w} = 1 \\
 F3 < \frac{FO}{Z} < F4 & \frac{1}{10} \sqrt{w} < 1 \\
 F4 \ll \frac{FO}{Z} & \sqrt{w} = \frac{1}{10}
 \end{array}$$

.../...

Z est le facteur d'échelle et F1, F2, F3, F4 sont des bornes à définir de façon que la valeur moyenne de $w (FO - Z |FC|)^2$, $w \Delta^2$, dans les différents domaines FO soit à peu près constante.

2 - DUC fait ensuite appel à chaque cycle aux sous programmes suivants (la plupart des travaux sont optionnels) :

- AUTRX : Lecture de nouvelles données pour le cycle considéré.
- SPGRP : Calcule FC, les facteurs de reliabilité R et Rw, ainsi que ERFIT selon :

$$ERFIT = \left[\frac{\sum w (FO - Z |FC|)^2}{M - N} \right]^{\frac{1}{2}}$$

avec M, nombre de réflexions, et N, nombre de paramètres affinés.

Il est possible de rejeter ou non certaines réflexions selon le critère $\frac{\sigma(I)}{I}$ et (ou) $\sqrt{w} (FO - Z |FC|)$. Pour un groupe spatial donné, SPGRP calcule et met en mémoire la matrice aux équations normales complète et le vecteur $\sum_H \frac{\partial |FC|_H}{\partial P_i} \cdot \sqrt{w} (FO_H - Z |FC|_H)$.

- LISTX : Liste des valeurs H, K, L, FO, FC, $FO - Z |FC|$ et la phase.
- SOLUX : Calcule les solutions du système linéaire d'équations par méthode de CHOLESKI.
- CORLT : Calcule la matrice de corrélation et estime l'écart type sur chaque paramètre affiné, ainsi que la valeur attendue de ERFIT au cycle suivant.
- AJUSX : Calcule et écrit la nouvelle valeur des paramètres pour le cycle suivant et annule les facteurs de température éventuellement négatifs.

... ..

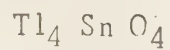
- 3 - Lorsque l'affinement est terminé, DUC appelle POND qui calcule et écrit les facteurs R, RW, la moyenne $w\Delta^2$ et $\sum FO$ pour tous les domaines FO et $(\frac{\sin\theta}{\lambda})$ créés. Ceci permet de tester la validité du schéma de pondération appliqué.

II - PROGRAMME BMAT

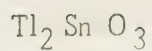
BMAT fonctionne en recouvrement : à chaque cycle la racine SFSL appelle successivement trois phases : READ, OVERL et CHAIN.

- READ : Permet la lecture des données nécessaires à l'exécution du cycle en cours, initialise les tableaux et codifie les données.
- OVERL : Effectue des travaux analogues à ceux cités pour SPGRP, LISTX et POND (voir programme DUC). Toutefois les possibilités du programme BMAT sont beaucoup plus importantes que celles de DUC : notamment 100 paramètres (dont deux taux de remplissage par position, un coefficient d'extinction secondaire et les paramètres β_{ij} d'agitation thermique anisotrope) peuvent être affinés simultanément pour tout groupe spatial.
- CHAIN : Effectue les travaux correspondant à ceux de SOLUX, CORLT et AJUSX (voir programme DUC). CHAIN calcule en outre notamment les distances et angles interatomiques.

A N N E X E I V

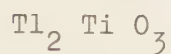


h k l	h" k" l"	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I
0 0 2		3,990	4,01	tf
2 0 2		3,886	3,90	tf
2 $\bar{1}$ 2		3,610	3,60	tf
$\bar{1}$ 2 1		3,603	-	-
1 2 0		3,544	3,54	tf
$\bar{1}$ 1 2		3,392	3,40	f
2 1 2		3,380	3,38	f
$\bar{4}$ 1 0		3,188	3,19	tf
$\bar{1}$ $\bar{2}$ 1	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1	3,083	3,09	T.F
$\bar{2}$ 1 2	$\bar{1}$ 1 1	2,985	2,99	T.F
3 1 2	1 1 1	2,972	2,97	T.F
4 $\bar{2}$ 1	1 $\bar{1}$ 1	2,834	2,84	T.F
2 $\bar{1}$ 3	0 0 2	2,614	2,61	F
$\bar{1}$ 3 1	0 2 0	2,587	2,585	F
4 1 2		2,568	2,558	f-m
0 3 1		2,564	-	-
5 0 0	2 0 0	2,505	2,503	T.F
$\bar{2}$ 3 1		2,504	-	-
3 3 1		2,055	2,054	f
$\bar{5}$ 3 1		1,939	1,938	f
$\bar{3}$ $\bar{1}$ 3	$\bar{2}$ 0 2	1,872	1,871	m-F
4 3 1	2 2 0	1,854	1,849	m-F
1 2 4	0 2 2	1,852	-	-
3 $\bar{4}$ 2	0 $\bar{2}$ 2	1,826	1,824	m-F
7 $\bar{1}$ 3	2 0 2	1,751	1,746	F
$\bar{6}$ 3 1	$\bar{2}$ 2 0	1,748	-	-
1 4 3		1,625	1,620	f
$\bar{1}$ 5 0		1,624	-	-
$\bar{2}$ 4 3		1,603	1,600	f-m
1 $\bar{3}$ 4	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 3	1,601	-	-
$\bar{3}$ 2 4		1,597	-	-
0 0 5	$\bar{1}$ 1 3	1,596	-	-
5 2 4		1,591	1,591	f
0 5 0	1 3 $\bar{1}$	1,587	1,584	f-m
2 4 3	1 3 1	1,580	-	-
$\bar{6}$ $\bar{2}$ 1	$\bar{3}$ $\bar{1}$ 1	1,572	1,569	f
5 0 5	1 1 3	1,554	1,551	f
$\bar{3}$ 4 3	$\bar{1}$ 3 1	1,547	1,545	f
$\bar{2}$ $\bar{4}$ 2	$\bar{2}$ $\bar{2}$ 2	1,541	1,540	f
$\bar{7}$ 1 2	$\bar{3}$ 1 1	1,525	1,524	m-F
6 $\bar{3}$ 4	1 $\bar{1}$ 3	1,525	-	-
8 1 2	3 1 1	1,520	-	-
$\bar{5}$ 5 0	$\bar{1}$ 3 $\bar{1}$	1,517	1,514	m-F
$\bar{4}$ 2 4	$\bar{2}$ 2 2	1,493	1,491	f
6 2 4	2 2 2	1,486	1,483	f
6 0 5		1,480	-	-
$\bar{4}$ 4 3		1,475	1,470	f-m
9 $\bar{2}$ 1	3 $\bar{1}$ 1	1,470	-	-
8 $\bar{4}$ 2	2 $\bar{2}$ 2	1,417	1,416	f-m

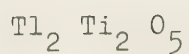


h	k	l	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	I	h	k	l	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	I
0	2	0	5,100	5,09	f	5	0	1	1,969	1,967	f
2	2	0	3,940	3,95	f	5	1	1	1,933	1,930	f
1	3	0	3,280	3,28	T.F	6	2	0	1,919	1,918	f
3	2	0	3,216	3,22	f	5	2	1	1,837	1,834	m
1	0	1	3,123	3,12	F	3	4	1	1,801	1,799	m
4	0	0	3,107	3,11	T.F	5	4	0	1,780	1,778	f
2	3	0	2,983	2,98	T.F	6	3	0	1,769	1,766	f
4	1	0	2,972	-	-	6	1	1	1,718	1,716	m-F
2	1	1	2,757	2,76	T.F	1	5	1	1,708	1,706	m-F
0	2	1	2,727	2,72	f-m	1	6	0	1,684	1,683	m-F
1	2	1	2,664	2,664	m-F	2	5	1	1,661	1,659	tf
3	3	0	2,628	2,626	m-F	6	2	1	1,649	1,648	m
3	0	1	2,546	2,545	f	0	0	2	1,613	1,612	m-F
1	4	0	2,498	2,493	tf	3	5	1	1,592	1,590	tf
2	2	1	2,497	-	-	3	6	0	1,572	1,571	m
3	1	1	2,470	2,464	m	7	1	1	1,538	1,537	f
1	3	1	2,300	2,296	f	8	1	0	1,536	1,535	f-m
3	2	1	2,278	2,275	m	1	3	2	1,448	1,447	f-m
2	3	1	2,190	2,190	m-F	4	0	2	1,432	1,431	m-F
4	2	1	2,049	2,048	m	2	3	2	1,419	1,420	m
3	3	1	2,038	2,035	f	5	5	1	1,417	1,417	f
5	3	0	2,006	2,005	f	3	3	2	1,375	1,376	f
0	4	1	2,001	2,001	f						

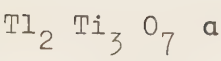
A N N E X E V



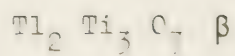
h k l	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	$d_{\text{mes}}(\text{\AA})$	I/I ₀	h k l	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	$d_{\text{mes}}(\text{\AA})$	I/I ₀
1 1 0	7,60	7,57	10	4 4 1	1,695	1,694	20
0 2 0	4,80	4,80	30	6 2 1	1,694	-	-
1 2 0	4,48	4,48	15	7 2 0	1,662	1,663	5
3 1 0	3,79	3,78	20	0 6 0	1,602	1,609	15
1 1 1	3,36	3,36	15	3 2 2	1,610	-	-
2 0 1	3,21	3,21	45	1 6 0	1,589	1,587	20
3 2 0	3,13	3,14	30	6 4 0	1,567	1,568	30
1 3 0	3,10	3,11	100	2 3 2	1,566	-	-
4 0 0	3,10	-	-	2 6 0	1,551	1,551	5
2 1 1	3,04	3,04	15	7 3 0	1,551	-	-
4 1 0	2,95	2,95	60	8 1 0	1,530	1,531	10
1 2 1	2,88	2,88	30	5 5 0	1,520	1,518	5
2 3 0	2,84	2,83	90	7 2 1	1,519	-	-
2 2 1	2,67	2,67	55	4 2 2	1,522	-	-
3 1 1	2,67	-	-	4 5 1	1,498	1,498	15
4 2 0	2,60	2,60	15	3 6 0	1,494	-	-
3 3 0	2,53	2,53	2	1 4 2	1,468	1,464	5
0 3 1	2,43	2,43	30	8 0 1	1,432	1,438	5
1 3 1	2,391	2,392	15	4 6 0	1,423	1,418	2
4 0 1	2,390	-	-	7 4 0	1,426	-	-
4 1 1	2,319	2,318	2	8 2 1	1,373	1,377	2
2 4 0	2,241	2,237	10	6 1 2	1,375	-	-
4 2 1	2,140	2,142	5	1 7 0	1,365	1,360	2
3 3 1	2,099	2,098	5	1 5 2	1,335	1,337	5
3 4 0	2,078	2,075	5	4 4 2	1,335	-	-
5 3 0	1,961	1,959	10	2 5 2	1,312	1,315	5
4 3 1	1,916	1,918	15	1 7 1	1,283	1,285	2
1 5 0	1,900	1,900	30	6 6 0	1,268	1,268	5
6 2 0	1,900	-	-	9 3 0	1,266	-	-
5 2 1	1,900	-	-	5 6 1	1,267	-	-
0 0 2	1,876	1,878	10	9 2 1	1,249	1,249	5
2 5 0	1,836	1,835	20	2 0 3	1,226	1,232	15
6 1 1	1,780	1,780	25	1 1 3	1,234	-	-
0 2 2	1,748	1,751	2	0 8 0	1,203	1,204	5
5 3 1	1,738	1,735	5	5 7 0	1,203	-	-
6 3 0	1,737	-	-	10 2 0	1,202	-	-
0 5 1	1,711	1,711	15	1 2 3	1,205	-	-



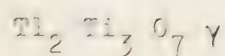
h k l	d _{calc} (Å)	d _{mes} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{calc} (Å)	d _{mes} (Å)	I/I ₀
2 0 $\bar{1}$	9,260	9,25	10	8 0 $\bar{4}$	2,315	2,31	20
4 0 $\bar{3}$	3,766	3,76	30	3 1 1	2,314	-	-
2 0 1	3,759	-	-	8 0 $\bar{3}$	2,302	-	-
1 1 $\bar{1}$	3,573	3,57	10	7 1 $\bar{4}$	2,114	2,115	5
2 0 $\bar{3}$	3,424	3,42	10	5 1 0	2,112	-	-
3 1 $\bar{1}$	3,194	3,19	55	7 1 $\bar{2}$	2,078	2,085	15
4 0 0	3,186	-	-	2 0 3	1,951	1,950	<4
3 1 $\bar{2}$	3,109	3,09	100	0 0 4	1,941	-	-
6 0 $\bar{3}$	3,087	-	-	7 1 $\bar{5}$	1,926	1,922	15
1 1 $\bar{2}$	2,970	2,97	5	5 1 $\bar{5}$	1,926	-	-
4 0 $\bar{4}$	2,800	2,79	<4	1 1 3	1,924	-	-
6 0 $\bar{4}$	2,748	2,74	20	3 1 2	1,887	1,885	20
3 1 $\bar{3}$	2,653	2,65	<4	0 2 0	1,885	-	-
5 1 $\bar{2}$	2,646	-	-	1 1 $\bar{4}$	1,880	-	-
0 0 3	2,587	2,57	<4	10 0 $\bar{4}$	1,857	1,856	5
6 0 $\bar{1}$	2,586	-	-	10 0 $\bar{5}$	1,852	-	-
2 0 2	2,581	-	-	2 0 $\bar{5}$	1,852	-	-
5 1 $\bar{3}$	2,565	-	-	9 1 $\bar{5}$	1,771	1,770	15
5 1 $\bar{1}$	2,447	2,45	20	3 1 $\bar{5}$	1,771	-	-
2 0 $\bar{4}$	2,412	2,41	50	9 1 $\bar{3}$	1,770	-	-
1 1 2	2,408	-	-	10 0 $\bar{3}$	1,763	-	-
4 0 1	2,396	-	-	10 0 $\bar{6}$	1,751	1,750	5
1 1 $\bar{3}$	2,347	2,35	5	6 0 1	1,749	-	-
				4 2 $\bar{2}$	1,746	-	-
				4 2 $\bar{3}$	1,686	1,685	10
				2 2 $\bar{1}$	1,685	-	-



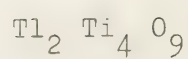
d (Å)	I
8,50	mF
4,23	tf
3,99	mf
3,64	mf
3,52	mf
3,21	mf
3,11	TF
2,75	mF
2,56	tf
2,50	mF
2,48	tf
2,35	m
2,295	mf
2,205	f
2,135	f
1,977	tf
1,885	mF
1,658	ttf



h k l	d _{calc} (Å)	d _{mes} (Å)	I	h k l	d _{calc} (Å)	d _{mes} (Å)	I
0 2 0	8,50	8,50	m	1 5 1	2,508	2,49	m
4 2 0	4,55	4,50	tf	7 4 0	2,491	-	-
0 4 0	4,25	4,18	tf	6 3 1	2,362	2,36	f
1 4 0	4,17	-	-	7 1 1	2,359	-	-
2 4 0	3,95	3,95	mf	4 5 1	2,286	2,28	mf
5 2 0	3,84	3,82	m	2 8 0	2,086	2,080	mF
3 4 0	3,66	3,66	tf	9 4 0	2,084	-	-
0 1 1	3,68	-	-	4 7 1	1,909	1,907	mF
4 4 0	3,335	3,31	tf	9 3 1	1,902	-	-
6 2 0	3,305	-	-	0 0 2	1,885	1,885	mF
1 3 1	3,106	3,10	TF	8 5 1	1,840	1,838	m
4 1 1	3,038	3,02	TF	0 2 2	1,840	-	-
5 4 0	3,025	-	-	12 0 0	1,793	1,788	f
2 3 1	3,013	-	-	3 2 2	1,783	-	-
3 3 1	2,876	2,88	mF	9 5 1	1,736	1,733	tf
7 2 0	2,891	-	-	8 7 1	1,626	1,623	f
0 6 0	2,834	2,83	f	13 2 0	1,625	-	-
4 3 1	2,711	2,73	mF	4 10 0	1,621	-	-
6 4 0	2,741	-	-	5 10 0	1,581	1,580	f
2 6 0	2,741	-	-	8 2 2	1,519	1,513	f
3 6 0	2,636	2,63	f	12 6 0	1,515	-	-
8 2 0	2,566	2,56	mF	14 2 0	1,513	-	-
6 1 1	2,569	-	-	10 8 0	1,512	-	-
				13 1 1	1,510	-	-



h k l	d _{calc} (Å)	d _{mes} (Å)	I	h k l	d _{calc} (Å)	d _{mes} (Å)	I
2 0 0	8,765	8,71	tf	4 0 $\bar{5}$	2,039	2,029	ttf
2 0 $\bar{1}$	7,533	7,53	tf	4 0 4	2,028	-	-
2 0 $\bar{2}$	4,925	4,91	tf	2 0 5	1,908	1,907	m
4 0 $\bar{1}$	4,394	4,38	mf	5 1 3	1,906	-	-
4 0 0	4,383	-	-	6 0 $\bar{5}$	1,886	1,880	mF
4 0 $\bar{2}$	3,766	3,75	mf	3 1 4	1,882	-	-
4 0 1	3,744	-	-	8 0 2	1,872	-	-
2 0 $\bar{3}$	3,454	3,43	mf	0 2 0	1,866	1,859	mf
0 0 3	3,421	-	-	2 2 0	1,826	1,817	mf
1 1 1	3,391	3,40	mf	5 1 $\bar{5}$	1,825	-	-
1 1 $\bar{2}$	3,041	3,02	TF	3 1 $\bar{5}$	1,820	-	-
4 0 2	3,021	-	-	2 2 $\bar{1}$	1,813	-	-
6 0 $\bar{1}$	2,988	-	-	10 0 $\bar{1}$	1,795	1,792	f
6 0 $\bar{2}$	2,819	2,81	m	7 1 $\bar{4}$	1,783	1,775	f
2 0 $\bar{4}$	2,622	2,61	mF	9 1 $\bar{1}$	1,760	1,755	mF
5 1 0	2,556	2,555	m	1 1 5	1,755	-	-
3 1 2	2,551	-	-	10 0 0	1,753	-	-
6 0 $\bar{3}$	2,511	2,500	ttf	10 0 $\bar{3}$	1,721	1,716	mf
4 0 3	2,448	2,448	tf	4 0 5	1,719	-	-
5 1 1	2,392	2,390	ttf	4 2 $\bar{1}$	1,718	-	-
6 0 2	2,328	2,330	f	4 2 0	1,718	-	-
2 0 4	2,328	-	-	0 0 6	1,710	-	-
5 1 $\bar{3}$	2,226	2,210	f diffus.	8 0 $\bar{5}$	1,695	1,690	mf
8 0 $\bar{2}$	2,197	-	-	8 0 3	1,685	-	-
8 0 0	2,191	2,188	mf	5 1 4	1,681	-	-
3 1 3	2,190	-	-	9 1 1	1,651	1,652	f
7 1 $\bar{1}$	2,115	2,105	ttf	7 1 3	1,649	-	-
3 1 $\bar{4}$	2,115	-	-	0 2 3	1,639	1,636	f
8 0 1	2,053	2,055	f	3 1 5	1,633	-	-



$h k l$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	$d_{\text{mes}}(\text{\AA})$	I	$h k l$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	$d_{\text{mes}}(\text{\AA})$	I
2 0 0	9,084	9,05	m	5 1 1	2,445	2,44	mF
2 0 $\bar{1}$	8,418	8,40	f	5 1 $\bar{3}$	2,411	2,40	f
4 0 0	4,542	4,51	tf	6 0 2	2,409	-	-
2 0 2	4,334	4,30	f	2 0 $\bar{5}$	2,408	-	-
2 0 $\bar{3}$	3,978	3,97	mF	8 0 $\bar{2}$	2,358	2,355	mf
4 0 1	3,862	3,85	F	0 0 5	2,306	2,300	tf
3 0 0	3,845	-	-	8 0 $\bar{3}$	2,263	2,260	mf
1 1 0	3,697	3,67	mF	5 1 2	2,216	2,205	mf
1 1 $\bar{1}$	3,582	3,56	ttf	1 1 4	2,211	-	-
4 0 $\bar{3}$	3,472	3,46	mF	7 1 $\bar{1}$	2,199	-	-
3 1 $\bar{1}$	3,217	3,20	F	7 1 $\bar{2}$	2,182	2,175	m
3 1 0	3,204	-	-	5 1 $\bar{4}$	2,177	-	-
1 1 $\bar{2}$	3,199	-	-	4 0 4	2,167	-	-
4 0 2	3,152	3,15	tf	8 0 $\bar{4}$	2,105	2,095	mF
6 0 $\bar{2}$	3,072	3,06	tf	6 0 3	2,101	-	-
1 1 2	3,032	-	-	2 0 5	2,096	-	-
3 1 $\bar{2}$	3,003	2,97	F	7 1 $\bar{3}$	2,093	-	-
3 1 1	2,972	-	-	7 1 1	2,018	2,014	mf
0 0 4	2,883	2,87	mF	1 1 $\bar{5}$	2,011	-	-
4 0 $\bar{4}$	2,834	2,82	tf	3 1 4	1,997	1,991	mf
6 0 $\bar{3}$	2,806	2,80	tf	4 0 $\bar{6}$	1,989	-	-
1 1 $\bar{3}$	2,747	2,74	F	1 1 5	1,907	1,898	f
6 0 1	2,740	-	-	10 0 $\bar{2}$	1,897	-	-
5 1 $\bar{1}$	2,676	2,67	F	6 0 $\bar{6}$	1,889	1,886	F
3 1 3	2,671	-	-	0 2 0	1,888	-	-
3 1 2	2,635	2,63	f	9 1 $\bar{2}$	1,838	1,837	mf
5 1 $\bar{2}$	2,596	2,59	tf	3 1 5	1,749	1,745	tf
1 1 3	2,590	-	-	8 0 3	1,746	-	-
2 0 4	2,544	2,54	tf	4 2 0	1,743	-	-

A N N E X E V I

h k l	d _{calc} (Å)	d _{obs} (Å)	I	d _{obs} (Å)	I
0 2 0	7,996	8,00	m-F	7,96	125
0 4 0	3,998	3,98	T.F	3,98	48
1 1 0	3,714	3,68	f		
1 3 0	3,104	3,09	F	3,16	231
0 1 1	2,936	2,93	f	2,88	10
0 6 0	2,665	2,66	F	2,65	77
0 3 1				2,57	14
1 5 0	2,452	2,448	f-m	2,47	9
1 2 1	2,257	2,249	f	2,25	22
0 5 1	2,183	2,179	m-F	2,157	94
0 8 0	1,999	1,998	f-m		
1 7 0	1,960	1,957	f-m	1,967	53
2 0 0	1,909	1,902	f-m	-	-
0 7 1				1,797	5
1 6 1				1,760	9
2 4 0	1,723	1,717	tf	-	-
1 9 0	1,611	1,612	f	1,613	14
0 10 0	1,599	1,600	m-F	1,592	14
2 1 1	1,599	-	-		
2 6 0	1,552	1,551	tf	1,580	14
0 9 1	1,527	1,523	m		
1 8 1	1,523	-	-	1,519	38
0 0 2	1,493	1,492	f		
0 2 2	1,468	1,468	f		
2 5 1	1,437	1,435	f	1,453	34

$$\text{Ti}_x(\text{Mg}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_2$$

$$a = 3,819\text{ (13) } \overset{\circ}{\text{Å}} \quad b = 15,99\text{ (7) } \overset{\circ}{\text{Å}} \quad c = 2,987\text{ (7) } \overset{\circ}{\text{Å}}$$

Groupes spatiaux possibles Immm I222

Imm2 I2₁2₁2₁

$$x \simeq 0,4$$

$$\text{Rb}_x(\text{Mn}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_2$$

$$a = 3,934 \pm 0,003 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

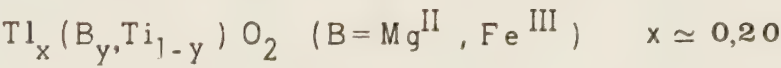
$$b = 15,918 \pm 0,010 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$c = 2,933 \pm 0,003 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

Groupe spatial : Imm2

A N N E X E V I I

h k l	d _{calc} (Å)	d _{mes} (Å)	I	h k l	d _{calc} (Å)	d _{mes} (Å)	I
1 1 0	7,199	7,20	m	6 0 0	1,697	1,694	m-F
2 0 0	5,090	5,12	f	5 0 1	1,680	1,683	tf
2 2 0	3,599	3,61	m-F	4 3 1	1,680	-	-
3 1 0	3,219	3,23	T.F	2 6 0	1,610	1,609	tf
1 0 1	2,856	2,86	f	5 2 1	1,596	1,594	m-F
2 1 1	2,491	2,49	m-F	0 0 2	1,488	1,486	f
3 3 0	2,400	2,401	tf	6 1 1	1,458	1,457	f
4 2 0	2,276	2,275	F	1 1 2	1,457	-	-
3 0 1	2,237	2,235	F	5 5 0	1,440	1,439	f
3 2 1	2,048	2,047	tf	2 0 2	1,428	1,428	f
5 1 0	1,997	1,995	m	5 4 1	1,402	1,401	m-F
4 1 1	1,900	1,897	m	6 3 1	1,352	1,350	f
4 4 0	1,800	1,797	f	3 1 2	1,350	-	-
3 5 0	1,746	1,744	f-m	7 3 0	1,337	1,335	f-m



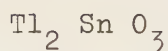
N.B. Pour chacune des distances calculées figurant dans ce tableau, nous n'avons indiqué qu'une des indexations possibles.

ANNEXE VIII

Tl₂ Ti O₃

HK	FO	FC	HK	FO	FC	HK	FO	FC	HK	FO	FC	HK	FO	FC	HK	FO	FC
L = 0			0 8	207	226	12 4	183	176	4 1	263	237	5 9	44	47	2 8	168	173
4 0	435	429	1 8	55	57	0 5	356	379	5 1	97	87	8 9	181	168	3 8	46	51
12 0	148	183	4 8	146	165	3 5	68	67	8 1	288	257	12 9	107	100	6 8	76	75
16 0	190	201	5 8	49	60	4 5	269	270	9 1	47	42	0 10	137	134	14 8	94	90
3 1	35	33	11 8	59	53	5 5	65	63	11 1	52	54	3 10	60	61	6 9	115	111
4 1	335	322	12 8	92	93	7 5	95	89	12 1	153	143	4 10	86	88	10 9	98	86
5 1	129	116	16 8	81	100	9 5	80	75	0 2	159	164	5 10	58	53	2 10	70	72
8 1	329	318	1 9	73	94	11 5	62	67	1 2	81	85	7 10	89	84	5 10	84	78
9 1	49	50	3 9	58	66	12 5	155	151	2 2	85	89	9 10	62	57	7 10	62	58
11 1	53	64	4 9	125	154	16 5	152	156	3 2	149	144	1 11	74	64	9 10	80	69
12 1	133	168	12 9	113	116	1 6	138	137	4 2	129	123	2 11	90	87	0 11	65	61
0 2	197	229	3 10	61	70	2 6	101	96	6 2	194	177	3 11	53	58	1 11	75	74
1 2	112	119	7 10	101	98	3 6	69	67	7 2	146	131	6 12	116	105	3 11	83	85
2 2	125	129	9 10	69	67	4 6	128	122	9 2	117	110	10 12	94	86	8 12	75	61
3 2	188	186	11 10	62	60	5 6	105	99	10 2	151	137	2 13	108	100	0 13	72	73
4 2	178	171	12 10	67	70	6 6	48	48	11 2	59	57	L = 3			L = 4		
5 2	54	48	2 11	74	102	8 6	170	161	12 2	85	79	2 0	268	241	0 0	295	274
6 2	247	232	3 11	62	68	11 6	64	64	13 2	84	83	6 0	104	94	4 0	185	176
7 2	176	162	2 12	56	60	12 6	86	87	16 2	75	73	10 0	64	61	12 0	91	99
9 2	132	133	5 12	61	53	15 6	69	64	1 3	167	172	14 0	117	118	4 1	137	134
10 2	154	166	6 12	121	120	0 7	39	34	2 3	271	293	0 1	46	44	8 1	160	157
11 2	56	68	7 12	60	52	2 7	80	77	3 3	62	58	1 1	89	94	12 1	92	90
12 2	75	95	10 12	100	98	3 7	115	113	5 3	159	154	2 1	101	95	0 2	80	88
16 2	81	87	2 13	112	115	5 7	82	82	6 3	123	116	3 1	133	124	3 2	82	87
1 3	220	235	L = 1			6 7	195	186	7 3	67	60	6 1	224	208	4 2	64	66
2 3	334	391	2 0	427	400	7 7	125	120	9 3	61	57	7 1	108	99	6 2	101	101
3 3	71	72	6 0	163	142	9 7	96	92	10 3	71	67	9 1	89	82	7 2	83	81
5 3	202	197	8 0	53	49	10 7	179	172	11 3	106	100	10 1	178	173	9 2	67	68
6 3	152	147	10 0	99	87	11 7	62	58	14 3	142	138	13 1	84	81	10 2	86	84
7 3	78	75	14 0	167	163	13 7	59	57	15 3	76	79	14 1	65	60	1 3	86	99
8 3	42	47	18 0	108	114	14 7	66	64	18 3	104	101	1 2	118	126	2 3	146	167
9 3	67	68	0 1	90	90	1 8	88	87	2 4	109	111	2 2	155	164	5 3	90	94
10 3	75	81	1 1	159	168	2 8	239	242	3 4	69	70	4 2	76	74	6 3	72	70
11 3	93	117	2 1	173	163	3 8	71	71	5 4	64	64	5 2	170	164	11 3	60	66
15 3	87	90	3 1	212	195	5 8	48	47	6 4	257	250	6 2	71	63	14 3	82	89
18 3	98	117	4 1	80	69	6 8	104	103	7 4	70	65	7 2	77	69	2 4	58	65
0 4	35	35	6 1	361	322	10 8	63	54	9 4	55	51	8 2	72	71	6 4	141	150
2 4	139	143	7 1	165	146	11 8	58	52	10 4	220	213	9 2	93	92	10 4	129	133
3 4	91	95	9 1	129	116	14 8	125	120	14 4	73	74	10 2	49	49	2 5	117	131
5 4	84	85	10 1	268	246	1 9	74	69	1 5	58	58	11 2	110	105	5 5	66	65
6 4	302	311	11 1	46	41	2 9	77	77	2 5	222	220	14 2	93	91	6 5	62	54
7 4	82	80	12 1	56	46	3 9	41	38	5 5	106	104	15 2	63	71	0 6	61	63
9 4	56	61	13 1	114	107	5 9	56	53	6 5	91	89	0 3	207	226	1 6	86	93
10 4	214	254	14 1	80	82	6 9	161	153	7 5	55	53	1 3	71	78	3 6	108	117
14 4	87	86	19 1	59	55	10 9	134	117	8 5	40	35	3 3	92	97	6 6	86	87
1 5	74	74	1 2	193	204	1 10	60	61	9 5	77	73	4 3	131	139	7 6	67	66
2 5	265	278	2 2	254	270	2 10	107	102	10 5	60	59	6 3	70	67	10 6	70	67
4 5	63	66	3 2	37	35	4 10	43	40	11 5	57	54	7 3	53	49	5 7	76	77
5 5	127	129	4 2	132	123	5 10	106	103	14 5	110	113	9 3	45	41	7 7	59	57
6 5	108	109	5 2	271	254	7 10	84	78	0 6	110	112	10 3	51	50	8 7	79	72
7 5	62	62	6 2	109	97	8 10	66	57	1 6	150	153	12 3	81	74	0 8	116	117
8 5	44	44	7 2	111	98	9 10	96	91	2 6	72	72	16 3	77	84	4 8	78	86
9 5	77	86	8 2	115	104	11 10	81	72	3 6	182	186	4 4	171	181	4 9	87	84
10 5	56	70	9 2	142	129	0 11	90	84	4 6	66	66	8 4	217	220	8 9	109	110
14 5	129	133	10 2	75	69	1 11	103	99	6 6	148	143	12 4	131	130	0 10	79	87
18 5	69	89	11 2	151	141	3 11	109	111	7 6	103	98	0 5	240	250	L = 5		
0 6	141	145	12 2	58	53	4 11	70	64	9 6	83	76	3 5	46	48	2 0	124	124
1 6	184	192	14 2	127	124	7 11	65	61	10 6	115	108	4 5	171	181	3 1	69	69
2 6	91	91	15 2	94	92	13 11	83	79	13 6	108	102	7 5	60	63	6 1	108	109
3 6	217	230	18 2	89	84	4 12	78	65	17 6	67	71	9 5	55	54	10 1	90	93
4 6	84	83	0 3	356	386	5 12	57	44	1 7	86	88	12 5	115	112	2 2	74	85
6 6	166	174	1 3	128	129	7 12	59	51	2 7	87	86	16 5	116	119	5 2	89	91
7 6	106	115	2 3	57	60	8 12	96	83	4 7	94	92	1 6	88	95	0 3	97	114
9 6	73	88	3 3	153	152	12 12	63	53	5 7	123	119	2 6	63	64	4 3	65	71
10 6	97	127	4 3	220	218	0 13	106	98	7 7	90	89	4 6	83	84	4 4	88	97
13 6	122	117	6 3	118	109	4 13	74	68	8 7	126	119	5 6	71	71	8 4	114	122
17 6	69	81	7 3	72	68	1 14	66	63	9 7	91	87	8 6	114	114	0 5	118	136
1 7	103	107	9 3	62	55	3 14	62	54	11 7	84	81	12 6	66	63	4 5	92	100
2 7	103	108	10 3	82	74	4 14	61	56	12 7	74	73	2 7	52	54	6 7	82	75
4 7	107	111	12 3	110	103	8 14	79	71	0 8	191	189	3 7	79	81	2 8	89	97
5 7	132	141	13 3	69	68	L = 2			1 8	48	47	5 7	56	57			
7 7	90	106	16 3	114	115	0 0	574	519	4 8	148	139	6 7	137	134			
8 7	118	141	3 4	36	37	4 0	356	313	12 8	85	80	7 7	85	87			
9 7	78	102	4 4	272	273	12 0	167	155	1 9	78	79	9 7	66	67			
11 7	78	93	7 4	44	38	16 0	177	174	3 9	60	56	10 7	135	127			
12 7	85	86	8 4	322	311	1 1	58	62	4 9	134	131	1 8	62	63			

A N N E X E I X



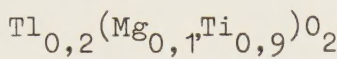
H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	4	0	410.	465.	7	7	0	124.	123.	3	10	1	46.	43.	14	3	1	78.	74.	10	10	2	98.	107
0	8	0	167.	164.	7	8	0	50.	52.	3	13	1	78.	77.	14	7	1	63.	53.	12	0	2	148.	159
0	10	0	83.	85.	7	9	0	165.	157.	3	14	1	73.	77.	0	0	2	375.	333.	0	1	3	110.	120
0	14	0	86.	80.	7	11	0	98.	97.	4	0	1	208.	217.	0	4	2	510.	496.	12	4	2	149.	143
0	16	0	90.	91.	7	13	0	112.	115.	4	1	1	80.	82.	0	8	2	375.	134.	0	3	3	93.	89
0	18	0	84.	75.	8	1	0	82.	81.	4	2	1	59.	60.	0	10	2	147.	134.	0	5	3	113.	110
1	3	0	57.	44.	8	2	0	58.	57.	4	3	1	183.	188.	0	14	2	72.	69.	0	15	3	81.	83
1	4	0	218.	224.	8	5	0	70.	67.	4	4	1	169.	172.	0	16	2	74.	80.	1	2	3	203.	188
1	5	0	52.	47.	8	6	0	106.	100.	4	5	1	42.	42.	1	4	2	184.	165.	1	3	3	114.	108
1	8	0	270.	270.	8	7	0	67.	69.	4	6	1	101.	99.	1	8	2	238.	219.	1	4	3	57.	51
1	10	0	58.	54.	8	10	0	98.	92.	4	7	1	201.	203.	1	12	2	171.	165.	1	5	3	89.	86
1	12	0	194.	193.	8	11	0	88.	83.	4	8	1	64.	61.	2	0	2	84.	75.	1	6	3	146.	133
1	13	0	60.	57.	8	15	0	85.	79.	4	9	1	92.	88.	2	2	2	64.	61.	1	7	3	112.	107
1	14	0	53.	53.	9	1	0	98.	91.	4	10	1	79.	75.	2	3	2	90.	85.	1	8	3	80.	75
1	16	0	65.	73.	9	2	0	223.	223.	4	11	1	159.	159.	2	4	2	52.	43.	1	9	3	124.	121
2	2	0	81.	90.	9	3	0	110.	110.	4	13	1	88.	85.	2	5	2	79.	73.	2	0	3	115.	100
2	3	0	111.	114.	9	5	0	76.	72.	4	15	1	66.	76.	2	6	2	145.	131.	2	1	3	138.	132
2	4	0	59.	55.	9	6	0	148.	142.	5	1	1	221.	225.	2	7	2	133.	121.	2	2	3	54.	52
2	5	0	95.	95.	9	7	0	63.	58.	5	2	1	108.	111.	2	9	2	96.	92.	2	3	3	112.	105
2	6	0	165.	169.	10	2	0	56.	46.	5	3	1	138.	142.	2	10	2	144.	132.	2	4	3	106.	96
2	7	0	154.	152.	10	5	0	43.	36.	5	4	1	124.	127.	2	11	2	91.	87.	2	5	3	124.	120
2	8	0	37.	42.	10	6	0	137.	131.	5	5	1	195.	193.	2	12	2	75.	70.	2	6	3	161.	154
2	9	0	110.	111.	10	7	0	49.	48.	5	8	1	155.	152.	2	14	2	79.	82.	2	9	3	65.	58
2	10	0	160.	157.	10	10	0	123.	122.	5	9	1	143.	142.	3	1	2	245.	221.	2	10	3	141.	152
2	11	0	106.	101.	10	14	0	80.	79.	5	11	1	67.	67.	3	2	2	257.	247.	2	14	3	102.	103
2	12	0	87.	82.	11	4	0	56.	52.	5	12	1	100.	93.	3	3	2	202.	192.	3	1	3	76.	75
2	13	0	59.	60.	12	0	0	197.	184.	5	13	1	68.	73.	3	5	2	178.	169.	3	2	3	132.	135
2	14	0	97.	94.	12	3	0	55.	46.	5	15	1	66.	75.	3	6	2	173.	161.	3	3	3	74.	78
2	16	0	71.	73.	12	4	0	130.	138.	6	0	1	171.	167.	3	7	2	78.	69.	3	7	3	60.	59
3	1	0	260.	307.	12	8	0	72.	61.	6	1	1	35.	31.	3	9	2	75.	70.	4	0	3	152.	139
3	2	0	276.	337.	13	4	0	68.	61.	6	3	1	44.	41.	3	10	2	45.	41.	4	1	3	61.	51
3	3	0	228.	263.	13	8	0	96.	88.	6	4	1	145.	146.	3	15	2	77.	83.	4	2	3	44.	38
3	4	0	31.	30.	15	1	0	81.	75.	6	6	1	56.	52.	4	1	2	57.	55.	4	3	3	127.	123
3	5	0	205.	222.	15	3	0	62.	54.	6	10	1	79.	80.	4	2	2	75.	70.	4	4	3	114.	114
3	6	0	200.	209.	0	1	1	264.	237.	6	12	1	77.	70.	4	3	2	76.	73.	4	6	3	69.	70
3	7	0	88.	85.	0	3	1	158.	141.	6	16	1	79.	92.	4	5	2	107.	102.	4	7	3	144.	144
3	9	0	85.	84.	0	5	1	178.	167.	7	1	1	141.	142.	4	6	2	122.	117.	4	11	3	105.	118
3	10	0	54.	49.	0	9	1	53.	49.	7	3	1	98.	100.	4	7	2	155.	146.	5	1	3	159.	148
3	14	0	59.	55.	0	11	1	100.	96.	7	4	1	136.	135.	4	9	2	77.	73.	5	2	3	77.	73
3	15	0	85.	95.	0	15	1	97.	109.	7	5	1	96.	97.	4	10	2	115.	111.	5	3	3	95.	94
4	0	0	30.	34.	1	2	1	317.	313.	7	7	1	46.	46.	4	11	2	139.	132.	5	4	3	34.	87
4	1	0	76.	81.	1	3	1	202.	188.	7	8	1	175.	168.	4	15	2	79.	81.	5	5	3	145.	137
4	2	0	94.	101.	1	4	1	93.	85.	7	9	1	90.	85.	5	2	2	70.	69.	5	8	3	99.	111
4	3	0	91.	102.	1	5	1	145.	135.	7	12	1	105.	116.	5	3	2	73.	71.	5	9	3	96.	104
4	5	0	123.	131.	1	6	1	216.	204.	8	0	1	225.	224.	5	5	2	97.	94.	6	0	3	123.	122
4	6	0	140.	145.	1	7	1	163.	152.	8	3	1	112.	111.	5	7	2	112.	109.	6	4	3	98.	103
4	7	0	176.	182.	1	8	1	119.	107.	8	4	1	166.	164.	5	9	2	137.	131.	7	1	3	99.	99
4	9	0	88.	86.	1	9	1	179.	169.	8	7	1	147.	141.	5	13	2	115.	121.	7	3	3	72.	72
4	10	0	128.	130.	1	10	1	62.	60.	8	8	1	80.	73.	6	0	2	53.	45.	7	8	3	109.	126
4	11	0	154.	154.	1	11	1	97.	95.	8	9	1	65.	56.	6	1	2	230.	228.	7	12	3	91.	89
4	13	0	48.	49.	1	12	1	99.	96.	8	11	1	108.	114.	6	3	2	209.	207.	8	0	3	153.	163
4	14	0	58.	60.	1	13	1	109.	104.	8	15	1	61.	57.	6	4	2	45.	44.	8	3	3	70.	81
4	15	0	90.	93.	1	16	1	76.	85.	9	1	1	84.	80.	6	5	2	159.	154.	8	4	3	109.	120
5	2	0	87.	87.	2	0	1	181.	169.	9	2	1	51.	54.	6	7	2	128.	122.	8	7	3	96.	105
5	3	0	79.	84.	2	1	1	209.	208.	9	3	1	85.	91.	7	5	2	113.	109.	8	11	3	80.	87
5	5	0	112.	117.	2	2	1	74.	73.	9	4	1	58.	60.	7	7	2	109.	104.	11	2	3	93.	102
5	7	0	131.	134.	2	3	1	178.	176.	9	5	1	44.	37.	7	8	2	48.	44.	11	6	3	66.	72
5	9	0	155.	154.	2	4	1	161.	155.	9	8	1	60.	58.	7	9	2	141.	135.	0	0	4	305.	283
5	11	0	72.	66.	2	5	1	184.	181.	10	0	1	81.	80.	7	11	2	77.	84.	0	4	4	182.	206
5	13	0	139.	140.	2	6	1	236.	229.	10	1	1	66.	62.	7	13	2	94.	100.	0	8	4	77.	86
6	0	0	54.	54.	2	7	1	66.	62.	10	4	1	73.	71.	8	1	2	67.	67.	1	4	4	87.	102
6	1	0	266.	288.	2	8	1	75.	69.	10	5	1	90.	87.	8	2	2	50.	47.	1	8	4	118.	140
6	3	0	241.	258.	2	9	1	90.	83.	10	6	1	92.	89.	8	5	2	57.	57.	3	1	4	131.	133
6	4	0	50.	55.	2	10	1	213.	208.	10	10	1	92.	100.	8	6	2	88.	85.	3	2	4	139.	151
6	5	0	183.	188.	2	14	1	128.	135.	10	14	1	80.	75.	8	7	2	62.	58.	3	3	4	112.	117
6	6	0	39.	40.	2	17	1	69.	74.	11	1	1	50.	44.	8	10	2	79.	80.	3	5	4	88.	104
6	7	0	148.	147.	3	1	1	125.	123.	11	2	1	147.	136.	8	11	2	76.	73.	4	7	4	90.	92
6	11	0	49.	42.	3	2	1	207.	215.	11	3	1	81.	80.	9	1	2	86.	78.	6	1	4	136.	144
6	17	0	104.	107.	3	3	1	115.	117.	11	6	1	94.	95.	9	2	2	190.	190.	6	3	4	114.	132
7	1	0	52.	47.	3	4	1	59.	56.	11	8	1	66.	73.	9	3	2	100.	94.	6	5	4	93.	99
7	3	0	63.	59.	3	6	1	73.	70.	11	12	1	72.	69.	9									

A N N E X E X

$Tl_2 Ti_4 O_9$

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	0	3	121.	115.	12	0	-11	103.	110.	5	1	2	143.	145.
0	0	4	317.	342.	12	0	-10	109.	109.	5	1	3	67.	72.
0	0	5	156.	149.	12	0	-8	115.	115.	5	1	4	119.	114.
0	0	7	108.	96.	12	0	-5	189.	197.	5	1	5	81.	89.
0	0	12	108.	103.	12	0	-2	103.	96.	5	1	6	263.	278.
2	0	-13	103.	104.	12	0	-1	201.	195.	5	1	9	157.	153.
2	0	-12	114.	112.	12	0	0	180.	175.	5	1	10	175.	167.
2	0	-8	201.	202.	12	0	2	85.	78.	7	1	-11	152.	152.
2	0	-7	154.	146.	12	0	4	136.	139.	7	1	-7	165.	165.
2	0	-5	133.	122.	12	0	7	150.	154.	7	1	-6	218.	211.
2	0	-4	74.	60.	14	0	-11	103.	105.	7	1	-3	85.	73.
2	0	-3	317.	307.	14	0	-10	110.	99.	7	1	-2	272.	275.
2	0	2	106.	118.	14	0	-8	130.	143.	7	1	-1	136.	129.
2	0	3	59.	54.	14	0	-6	160.	161.	7	1	1	205.	209.
2	0	4	188.	187.	14	0	-5	134.	131.	7	1	3	190.	194.
2	0	5	367.	401.	14	0	-4	116.	116.	7	1	5	181.	186.
2	0	9	281.	284.	14	0	-3	100.	94.	7	1	6	148.	145.
2	0	13	118.	124.	14	0	-2	100.	103.	9	1	-10	138.	123.
4	0	-12	113.	112.	14	0	-1	157.	154.	9	1	-9	149.	151.
4	0	-8	279.	280.	14	0	1	122.	118.	9	1	-6	102.	92.
4	0	-6	185.	177.	14	0	4	170.	174.	9	1	-5	153.	153.
4	0	-4	187.	176.	16	0	-9	107.	106.	9	1	-3	78.	76.
4	0	-3	290.	297.	16	0	-8	122.	127.	9	1	-2	293.	301.
4	0	-2	76.	64.	16	0	-6	105.	104.	9	1	0	83.	77.
4	0	1	278.	293.	16	0	-4	162.	166.	9	1	1	118.	115.
4	0	2	202.	216.	16	0	-3	75.	69.	9	1	2	205.	203.
4	0	4	165.	170.	16	0	-2	71.	65.	9	1	3	195.	207.
4	0	5	112.	103.	16	0	-1	146.	143.	9	1	5	98.	90.
4	0	6	168.	180.	16	0	1	141.	135.	9	1	7	117.	117.
6	0	-12	129.	134.	16	0	3	148.	149.	9	1	10	136.	130.
6	0	-11	130.	139.	16	0	4	103.	97.	11	1	-10	132.	133.
6	0	-8	127.	109.	18	0	-7	122.	127.	11	1	-9	129.	125.
6	0	-6	201.	199.	18	0	-4	157.	160.	11	1	-7	117.	108.
6	0	-4	85.	71.	18	0	-2	89.	88.	11	1	-6	103.	96.
6	0	-3	303.	293.	18	0	0	126.	123.	11	1	-5	258.	274.
6	0	-2	202.	202.	18	0	1	145.	144.	11	1	-4	98.	87.
6	0	-1	123.	112.	18	0	5	121.	115.	11	1	-3	157.	154.
6	0	1	351.	372.	20	0	-7	109.	117.	11	1	-1	172.	167.
6	0	3	151.	146.	20	0	-3	95.	98.	11	1	0	185.	185.
6	0	5	174.	170.	20	0	-2	116.	118.	11	1	3	101.	93.
6	0	6	173.	177.	20	0	2	94.	88.	11	1	4	116.	121.
6	0	10	132.	133.	22	0	-5	140.	148.	11	1	7	180.	189.
6	0	11	101.	85.	22	0	-1	115.	107.	13	1	-8	143.	148.
8	0	-11	129.	127.	1	1	-12	151.	156.	13	1	-5	163.	164.
8	0	-9	102.	103.	1	1	-8	226.	222.	13	1	-4	75.	61.
8	0	-7	282.	280.	1	1	-7	205.	204.	13	1	-3	84.	75.
8	0	-6	213.	208.	1	1	-5	220.	208.	13	1	-2	102.	97.
8	0	-5	82.	80.	1	1	-3	250.	246.	13	1	-1	207.	203.
8	0	-3	279.	269.	1	1	3	75.	83.	13	1	0	147.	146.
8	0	-2	298.	311.	1	1	4	204.	213.	13	1	2	201.	207.
8	0	-1	93.	84.	1	1	5	196.	197.	13	1	3	89.	86.
8	0	0	58.	56.	1	1	7	93.	84.	13	1	4	200.	207.
8	0	1	70.	53.	1	1	9	154.	156.	13	1	6	95.	97.
8	0	2	73.	60.	1	1	12	110.	112.	15	1	-8	139.	144.
8	0	3	188.	194.	3	1	-13	111.	118.	15	1	-4	164.	167.
8	0	5	69.	54.	3	1	-7	117.	103.	15	1	-3	125.	116.
8	0	6	172.	179.	3	1	-5	108.	91.	15	1	-1	158.	156.
8	0	7	101.	102.	3	1	-4	87.	59.	15	1	1	151.	145.
8	0	10	184.	183.	3	1	2	208.	224.	15	1	4	136.	130.
10	0	-10	126.	115.	3	1	4	225.	249.	17	1	-4	180.	178.
10	0	-9	120.	122.	3	1	6	136.	132.	17	1	0	103.	98.
10	0	-5	217.	217.	3	1	9	114.	108.	17	1	1	163.	163.
10	0	-4	69.	57.	5	1	-11	131.	135.	19	1	-7	146.	155.
10	0	-3	77.	61.	5	1	-8	199.	194.	19	1	-6	131.	128.
10	0	-2	293.	298.	5	1	-7	84.	66.	19	1	-2	138.	130.
10	0	0	116.	107.	5	1	-6	234.	224.	19	1	-1	98.	103.
10	0	1	71.	60.	5	1	-4	189.	178.	19	1	0	97.	88.
10	0	2	309.	316.	5	1	-3	188.	175.	21	1	-7	111.	107.
10	0	3	205.	209.	5	1	-2	160.	157.	21	1	-3	116.	117.
10	0	6	86.	83.	5	1	-1	109.	97.	21	1	-2	121.	115.
10	0	7	171.	175.	5	1	1	260.	266.					

A N N E X E X I



H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	1	0	449.84	461.52	4	0	2	144.01	143.43	3	11	0	39.40	38.10	12	8	0	98.14	97.72
1	0	0	124.91	118.57	5	1	2	108.82	105.36	4	12	0	66.13	69.84	11	11	0	75.80	68.40
2	0	0	73.91	69.55	3	1	2	131.75	117.03	4	14	0	107.46	117.58	4	14	0	60.55	59.60
5	1	0	52.23	43.23	1	1	2	96.37	96.84	0	11	1	58.31	51.18	6	14	0	71.79	81.58
2	2	0	287.70	287.01	4	3	2	49.59	38.82	2	11	1	60.58	58.98	5	14	1	64.36	67.85
4	3	2	315.36	310.57	3	3	2	120.93	114.24	4	11	1	177.72	186.71	3	14	1	58.41	69.70
6	2	0	145.57	137.81	1	3	2	67.81	53.35	8	9	1	80.32	88.45	1	14	1	57.59	
5	3	0	224.25	224.35	1	5	2	38.90	24.74	8	7	1	41.57	38.95	7	12	1	115.84	119.40
3	3	0	110.10	99.70	10	0	2	45.48	43.78	10	5	1	144.94	146.32	10	11	1	87.63	102.50
1	3	0	325.05	350.62	11	0	0	53.68	41.33	11	2	1	176.54	146.32	13	6	1	65.76	71.84
0	4	0	35.60	19.01	9	1	0	290.12	282.55	10	0	2	126.28	126.53	14	5	1	81.13	81.03
2	4	0	231.35	239.99	10	2	0	94.01	91.13	9	1	2	125.93	120.43	14	3	1	85.86	91.99
4	4	0	233.45	231.34	10	4	0	182.52	175.85	9	3	2	114.40	112.55	13	1	2	85.96	87.89
3	5	0	158.74	160.94	9	5	0	67.98	61.26	10	4	2	65.25	65.39	12	4	2	74.38	71.71
1	5	0	263.42	274.41	6	8	0	112.23	115.34	8	6	2	63.75	68.53	11	7	2	63.12	55.58
0	6	0	442.69	458.82	5	9	0	155.20	155.69	7	7	2	93.17	94.25	9	9	2	96.67	94.35
2	6	0	47.56	38.93	1	9	0	138.50	142.52	5	9	2	46.76	41.39	8	10	2	48.24	47.97
1	1	1	112.69	114.02	2	10	0	198.36	198.33	3	9	2	102.78	106.38	5	13	2	64.38	72.93
2	5	1	131.75	126.73	4	10	0	79.35	80.65	2	10	2	70.05	75.21	2	11	3	67.70	65.87
3	4	1	91.68	87.15	1	11	0	116.96	117.26	0	5	3	60.26	55.47	0	11	3	76.46	70.27
1	4	1	240.94	250.03	1	10	1	84.37	87.92	2	5	3	118.09	118.78	4	11	3	108.37	114.32
0	3	1	281.56	283.86	0	9	1	91.38	91.14	2	5	3	148.44	145.88	7	8	3	60.76	54.76
2	3	1	180.98	140.84	2	9	1	111.16	117.57	4	5	3	99.71	95.81	10	5	3	85.37	80.76
5	2	1	337.93	324.67	5	8	1	148.85	147.48	4	3	3	52.43	43.35	11	2	3	104.15	103.38
3	2	1	56.93	56.88	3	8	1	63.72	70.40	7	2	3	70.11	68.96	6	0	4	117.57	113.39
2	2	1	84.51	83.84	6	7	1	54.94	58.46	5	2	3	135.03	131.44	7	1	4	63.01	65.70
1	1	1	245.06	238.28	7	6	1	141.31	139.15	14	0	0	60.23	63.03	5	1	4	53.20	41.17
2	1	1	105.33	100.28	8	5	1	84.78	79.46	13	3	0	106.86	101.69	6	4	4	67.62	66.58
0	0	0	85.24	80.14	9	4	1	95.59	94.11	13	5	0	90.90	93.38	2	6	4	60.63	52.44
8	0	0	172.15	165.45	8	3	1	110.74	107.97	12	6	0	80.09	83.04	3	7	4	76.55	79.14
7	3	0	256.14	243.31	6	0	2	182.25	175.06	10	8	0	63.51	59.41	16	4	0	118.42	120.91
4	4	0	108.70	101.32	8	0	2	52.88	50.56	8	10	0	123.11	125.52	15	7	0	117.57	123.18
5	5	0	198.46	192.21	7	1	2	135.25	129.95	10	10	0	80.78	88.22	13	9	0	69.58	69.18
5	5	0	161.44	150.69	7	3	2	75.03	64.89	7	11	0	103.02	106.25	9	13	0	98.00	113.63
6	6	0	95.44	92.51	6	4	2	130.30	121.08	6	12	0	91.46	97.02	5	15	0	61.73	68.88
6	6	0	271.67	266.51	7	5	2	40.25	38.93	3	13	0	112.42	115.66	2	16	0	130.50	131.20
3	7	0	105.30	104.65	2	6	2	103.88	106.10	1	13	0	51.40	52.32	13	7	2	69.12	66.55
1	8	0	86.05	82.51	4	6	2	63.16	56.14	11	8	1	107.00	107.14	6	6	4	78.26	77.84
4	8	0	178.19	182.33	5	7	2	102.30	99.00	11	6	1	80.59	78.53	9	1	4	92.99	89.79
1	8	1	47.96	46.84	3	7	2	103.02	100.73	12	5	1	63.29	66.99	8	16	0	102.82	97.23
0	2	1	90.48	91.08	1	7	2	45.77	47.02	10	6	2	58.51	54.82	16	0	2	86.07	82.24
7	7	1	97.18	97.95	2	8	2	43.98	44.85	9	7	2	112.08	115.35	16	4	2	77.69	76.55
4	4	1	48.15	45.92	1	4	3	82.61	80.40	6	10	2	121.08	125.75	15	7	2	80.57	78.91
5	5	1	42.54	38.03	0	3	3	57.30	61.08	2	12	2	56.18	62.95	12	10	2	72.96	81.95
6	6	1	98.68	99.47	1	2	3	108.99	105.57	2	9	3	48.37	45.39	1	14	3	78.70	72.50
1	6	1	154.52	155.93	2	1	3	77.67	69.71	5	8	3	77.83	79.94	11	12	3	79.72	76.80
1	1	1	332.18	330.51	4	1	3	106.88	99.61	1	8	3	77.83	79.94	11	8	3	67.13	66.83
4	4	1	55.07	54.92	12	0	0	139.37	141.47	1	4	3	66.20	68.62	14	5	3	83.81	78.14
6	6	1	90.40	85.45	12	2	0	106.74	100.29	7	6	3	54.70	61.53	9	7	4	97.22	90.32
5	5	1	100.60	91.69	11	3	0	63.61	67.09	5	5	3	60.21	65.70	6	10	4	71.58	77.47
6	6	1	101.01	95.85	11	5	0	86.57	77.67	8	5	3	96.88	94.04	2	5	5	71.11	69.03
7	7	2	44.58	32.73	9	7	0	225.47	226.03	0	0	4	156.80	161.71	2	16	2	76.34	83.11
1	1	1	70.52	73.04	5	8	0	59.24	58.79	4	0	4	60.44	65.72	12	14	0	74.36	72.69
0	0	2	87.35	87.35	7	9	0	130.32	132.07	3	1	4	77.66	77.11	6	16	2	85.51	88.51
2	2	2	311.09	319.47	6	10	0	50.98	60.84	3	3	4	62.35	60.58	4	5	5	94.25	86.82
0	0	2	120.10	121.10	5	11	0	92.58	91.49	15	1	0	132.42	133.65	15	13	0	76.34	71.75

